

Академия наук
СССР



МЕТОДЫ
И АППАРАТУРА
ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ВКЛЮЧЕНИЙ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ
СРЕД

Издательство · Наука ·



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт геологии
рудных месторождений,
петрографии, минералогии
и геохимии

3447

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД



Издательство
"Наука"
Москва
1980





Сборник посвящен рассмотрению методических приемов и аппаратуры, которые используются в настоящее время в нашей стране и за рубежом при термометрических исследованиях и изучении состава газовой и жидкой фаз включений в минералах. Приводится теоретическое обоснование правомочности использования результатов изучения расплавленных и газовой-жидких включений в породообразующих, жильных и рудных минералах для оценки физико-химических параметров минералообразования. Даются рекомендации по дальнейшему совершенствованию методик и аппаратуры.

Редакционная коллегия:

Н.П. ЕРМАКОВ, Г.Б. НАУМОВ, Ю.Н. ПАШКОВ, Д.Н. ХИТАРОВ

Ответственный редактор

В.И. РЕХАРСКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования включений минералообразующих сред оформились в новое перспективное, интенсивно развивающееся научное направление — термобарогеохимия. Данные термобарогеохимии привлекаются для решения широкого круга геолого-геохимических вопросов общетеоретического и практического характера.

Консерваты минералообразующих сред во включениях минералов являются реальными свидетелями эндогенных процессов. Данные термобарогеохимии имеют важное значение для уточнения генезиса месторождений полезных ископаемых, для выяснения физико-химических условий образования горных пород, руд и минералов (температуры, давления, состава минерало- и рудообразующих сред). Они используются при постановке экспериментальных исследований, а также при выборе оптимальных параметров при синтезе искусственных минералов. В связи с этим возрастают требования к методам и аппаратуре, предназначенным для оценки физико-химических параметров минералообразующих сред.

Настоящий сборник посвящен рассмотрению состояния методик исследований включений минералообразующих сред и путей их дальнейшего развития. В отдельных статьях представлены новые оригинальные методики исследования включений (Н.П. Ер-

маков, В.Б. Наумов) и результаты изучения включений в искусственных минералах, выращенных при контролируемых параметрах (Л.Н. Хетчиков). Большой интерес представляет рассмотрение возможности использования современных физических методов исследования вещества применительно к микрообъектам содержимого включений (Е.И. Долманова и др.). Детально обсуждаются методы экстракции, ввода и прецизионных измерений изотопного состава компонентов газовой фазы содержимого включений, что открывает новые перспективы термобарогеохимии (Л.П. Носик). В работах, посвященных методам анализа газовой и жидкой фаз, значительное внимание уделено проблемам экстракции, а также анализу процессов, приводящих к искажению первичного состава содержимого включений (Д.Н. Хитаров, Т.М. Суцевская и И.Б. Игнатъева и др., Н.И. Савельева, Г.Б. Наумов). При характеристике состояния методов криометрии, гомогенизации и декрепитации критически рассматриваются конструктивные особенности установок, вызывающих методические ошибки измерения, и даны рекомендации по их устранению (Ф.Н. Мельников, Ю.Н. Пашков, А.Д. Хотеев). В статье Г.Б. Наумова показано значение включений минералообразующих сред, как источника информации для изучения геологических процессов.

УДК 550.4

Н.П. ЕРМАКОВ

МЕТОДИКА ДИНАМИЧЕСКОЙ ФАЗОМЕТРИИ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

Изобретение нами в начале сороковых годов микротермокамеры с воздушно-конвективным нагреванием препаратов послужило основой для развития метода гомогенизации включений минералообразующих сред, который широко используется исследователями в настоящее время. Однако еще в ранних наших работах мы показали, что с помощью предложенной аппаратуры можно решать две разные по своему существу задачи: 1) нагревая в термокамере препараты с включениями, можно определить точки гомогенизации включений, характеризующие минимальные значения истинных температур образования минералов, 2) наблюдая последовательность изменения относительных фаз при нагревании включений, можно фиксировать характер изменения плотности минералообразующих растворов в процессе их деятельности в земной коре.

Первый путь исследования включений был назван нами методом гомогенизации, второй — методом динамической фазометрии. Если метод гомогенизации включений, как уже указывалось, широко используется исследователями в настоящее время, то метод динамической фазометрии с точными измерениями почти не используется.

В связи с этим нам хотелось бы еще раз вернуться к описанию сущности этого метода, тем более что наши первые книги [1, 2], в которых был детально описан метод динамической фазометрии, в настоящее время являются библиографической редкостью и труднодоступны широкому кругу исследователей.

Метод динамической фазометрии дает возможность надежно определять один из важнейших физико-химических параметров минералообразующей среды — ее плотность. Применение этого метода к газово-жидким и жидко-газовым включениям в минералах различных парагенетических ассоциаций позволяет объективно установить характер изменения и границу превращений агрегатного состояния минералообразующей среды. Поскольку именно с моментами скачкообразного изменения агрегатного состояния среды обычно

связаны максимальные количества выделения полезных компонентов, метод динамической фазометрии получает важное прикладное значение при генетических исследованиях эндогенных рудных месторождений в выяснении закономерностей распределения в них рудных компонентов.

Применение методики динамической фазометрии включений позволяет как ретроспективно проследить и задокументировать ход гомогенизации каждого индивидуального включения, так и выявить общую картину эволюционного изменения в плотности растворов для месторождения в целом. Выявляя затем на основании результатов такого рода работ участки развития пневматолита [3] и вскипания растворов в процессе былой гидротермальной деятельности, оказывается возможным делать практические выводы о концентрациях рудных элементов. Величина плотности среды имеет также важное самостоятельное значение, поскольку она неразрывно связана с величинами других параметров растворов: температурой давлением, концентрацией.

Для выполнения исследований динамической фазометрии включений кроме технического оснащения, необходимого для метода гомогенизации, дополнительно нужны только окулярная микрометрическая линейка и сетка-планиметр. Точность результатов исследований существенным образом зависит от формы микрообъектов: пригодные для динамической фазометрии включения встречаются, к сожалению, не во всех минералах.

Наиболее благоприятными, допускающими нужную точность и быстроту измерений в процессе каждого опыта, являются трубчатые, линейно-вытянутые, уплотненные включения минералообразующих сред разного наполнения и, следовательно, различной исходной плотности. Линейно-вытянутые включения, параллельно которым для измерений устанавливается микрометрическая линейка, оперативно позволяют фиксировать изменения фазовых соотношений через определенные интервалы температур и объективно улавливать трансформации в агрегатных состояниях включений.

Для первых массовых опытов по динамической фазометрии включений нами были использованы кристаллы топазов из камерных пегматитов Вольни и частично из "занорышей" Шерловой горы [1]. Этот прозрачный минерал, имеющий высокую теплопроводность, содержал множество линейно-вытянутых включений с разной степенью наполнения в различных зонах роста или разновозрастных трещинках залечивания. В то же время в крупных кристаллах топаза с Вольни, вес которых достигал 50-70 кг, часто встречались включения больших размеров (до 0,5-1 мм в длину), позволявшие осуществить точные измерения соотношений фаз газ-жидкость не только при комнатной температуре, но и в процессе нагревания. Наблюдения за уменьшением или увеличением газового пузырька проводились относительно делений микрометрической линейки или сетки-планиметра.

При медленном темпе нагревания удавалось фиксировать и ход растворения каждого минерала-узника в жидкой фазе включений. В интересах точности замеров требовались приостановки и повторения эксперимента для разных уровней нагревания включений. Для каждой избранной температурной точки производилось определение объемных соотношений фаз во включениях на основе результатов линейных измерений и затем строились кривые хода изменений плотности в координатах объем - температура ($V - T$).

В результате такой работы нами в 1948 г. [1] были задокументированы и впервые установлены два разных типа и три вида гомогенизации газовой-жидких и жидко-газовых включений и предложена наглядная диаграмма, иллюстрирующая ход гомогенизации в процессе ретроспективного восстановления температуры герметизации микропорций минералообразующей среды (см. рисунок).

Кривые диаграмм, естественно, начинаются выше оси абсцисс с исходной для измерения температурой около 20°C .

Гомогенизация включений в жидкую фазу (тип I гомогенизации).

Результаты наших первых опытов с двух- и многофазовыми включениями в винно-желтом топазе Вольни фиксированы на диаграмме (см. рисунок). На кривой I сплошная линия отвечает ходу гомогенизации, прослеженному по газовому пузырьку, а пунктирная - по кристаллу-узнику того же включения. Цифры на кривых отвечают порядковым номерам наблюдений, а цифры в кружочках фиксируют наличие микрофотографий, документирующих соотношения фаз во включениях [1]. Можно видеть, что уменьшение газового пузырька опережает в точке 5 при температуре 250°C растворение галита, поэтому кривые пересеклись. Газовый пузырек исчезает при температуре 300°C , а остатки твердой фазы растворились при температуре 310°C , когда наступила полная гомогенизация включения. Кстати, этот температурный "разрыв" может успешно использоваться при оценке былых гидростатических давлений.

Гомогенизация в газовую фазу (тип II гомогенизации). По сравнению с первым типом характеризуется обратной зависимостью между температурой гомогенизации и отношениями фаз. Чем больший процент занимает газовая фаза во включении, тем при более низких температурах осуществляется гомогенизация, когда жидкий конденсат полностью превращается в газ. Это видно по кривым V, VI, VII диаграммы.

Так, включения в топазе Вольни при наличии газа, занимающего 88,2% объема, гомогенизовались при температуре 270°C ; 79,3% - при температуре 400°C , а при 76% газа гомогенизация в газовую фазу произошла только при 510°C . Такой вид равномерной гомогенизации оказался характерным для раннепневматолитовых минералов (вид 1 гомогенизации).

При изучении фазовых изменений в процессе нагревания включений, содержащих при комнатной температуре 50-76% газа, было выявлено несколько отличающееся от описанного выше протекание гомогенизации газовой-жидких включений при их нагревании. В пре-

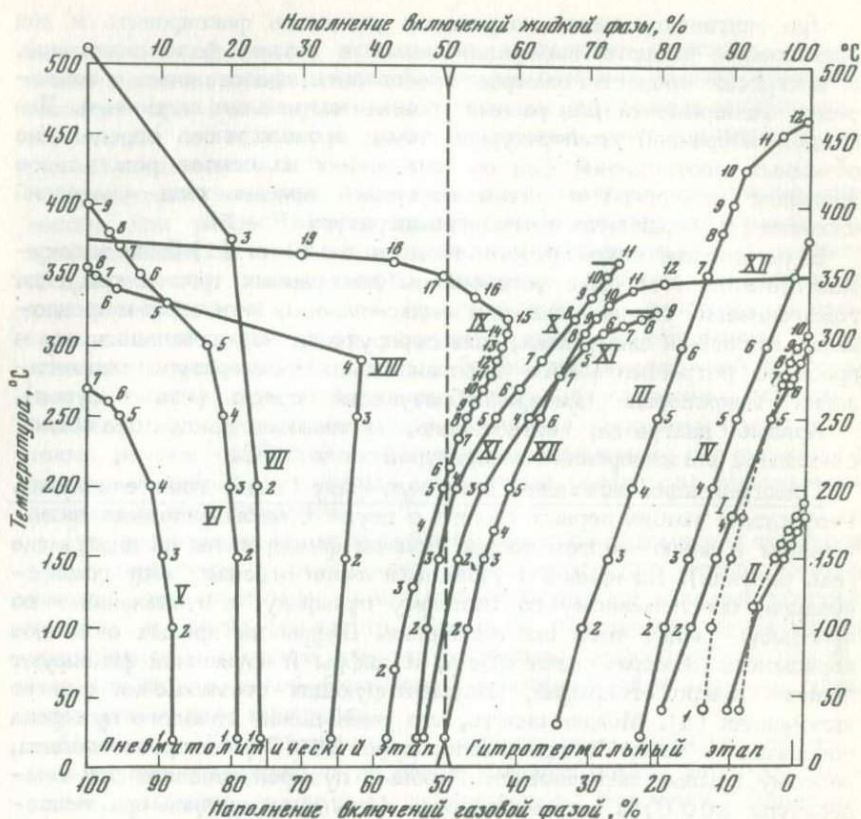


Диаграмма типов и видов гомогенизации включений минералообразующей среды в топазах Волыни и Шерловой горы

Кривые: I, II, III, IV – тип I гомогенизации; V, VI–VII – тип II гомогенизации, вид 1 равномерной гомогенизации; IX–XIII – тип II гомогенизации, вид 2, с точкой инверсии; X–XI – тип II гомогенизации, вид 3, с критической точкой; XII – гомогенизация углекисловодного включения по типу I

делах действия флюидных растворов вблизи области их конденсации в жидкие гидротермы в типе II устанавливаются виды 2 и 3 гомогенизации.

Вид 2 гомогенизации с точкой инверсии (кривые VIII и IX) характерен для средней области нашей диаграммы с отношением газового пузырька к объему включения в топазах пегматитов 56–75%. Величина газового пузырька в этом интервале, как и для типа II, обратно пропорциональна температуре гомогенизации, а температура точки инверсии становится ниже, если газовый пузырек при комнатной температуре занимает в указанных пределах относительно большой объем.

Вид 3 газовой гомогенизации с критической точкой осуществляется вначале постепенным исчезновением ("таянием") границы фазового раздела или в последний момент мгновенным проскальзыванием ее в сторону жидкости или газа. Это показано на кривых X, XI и XII. Этот вид превращений типичен для пограничной узкой области между пневматолитовым и гидротермальным этапами и характеризуется относительно небольшим объемом газового пузырька для топазов 51-55%.

Отметим, что кривая XII, являющаяся негативным изображением кривой IX, и свидетельствует об очень быстром растворении углекислоты в жидкой водной фазе включения после перегиба.

Мы не будем больше здесь останавливаться на характеристике всех кривых диаграмм (см. рисунок). Отметим только, что позднее аналогичные кривые были получены по кварцам полигенных (пневматолитово-гидротермальных) месторождений [3]. Точки этих кривых при гетерогенизации охлаждением совпадают, и это является проверкой точности их построения.

Следует оговориться, что вид 3 гомогенизации с критической точкой надежно фиксируется наименее часто и не обязательно свидетельствует о надкритическом состоянии растворов во время консервации таких близкритических минералообразующих сред. В целом тип II гомогенизации, однако, дает возможность разграничивать действие малоплотных надкритических и докритических газовых растворов и относительно плотных жидких гидротерм. Последние характеризуются гомогенизацией включений по типу I, также имеющей свои вариации, зависящие от состава и концентраций растворенных главным образом солевых соединений и различных газов, чаще всего углекислоты, обуславливающей двухступенчатую гомогенизацию.

Еще в 50-х годах после публикации наших исследований с применением динамической фазометрии некоторые крупные советские ученые высказались в отношении значения и доказательств существования глубинного пневматолитиза. Так, В.А. Николаев писал: "Полученные Н.П. Ермаковым результаты нельзя истолковывать иначе, как экспериментальное доказательство глубинного пневматолитового минералообразования" [4].

Позднейшие многочисленные исследования включений растворов в минералах "чисто" гидротермальных низкотемпературных месторождений свинца и цинка, сурьмы и ртути, флюорита и барита, горного хрусталя и исландского шпата, а также других полезных ископаемых не обнаружили гомогенизации по типу II. В то же время в ранних минералах пегматитов, грейзенов, альбититов и скарнов тип II гомогенизации жидко-газовых включений оказался довольно обычным, а тип I характерным для всех без исключения минералов поздних стадий рудообразования.

Однако в некоторых жильных зонах и рудных столбах типично гидротермальных месторождений золота во включениях кварца встречается ход гомогенизации по типу II, а также гомогенизации

первично-вторичных включений, находящихся в одних и тех же трещинках залечивания, по типам I и II. Это истолковывалось нами [2, 3] как проявление временных вскипаний гидротерм и эпизодов низкотемпературного пневматолита в процессе гидротермальной деятельности, причем то и другое явление стимулировало рудовыделение.

Применение методики динамической фазометрии должно распространяться не только на газово-жидкие и жидко-газовые включения водных и углекисловодных растворов, но и на количественные и качественные изменения и наблюдения за фазовыми превращениями разнообразных затвердевших включений в процессе их нагревания и охлаждения.

Крупнейший исследователь таких включений И.Т. Бакуменко [5] уже сделал в этом направлении первые важные шаги применительно к обычным силикатным, силикатно-солевым и солевым расплавам.

К сожалению, включения в минералах магматического происхождения обычно объемные и очень редко имеют правильную трубчатую или плоскую форму, что лишает возможности точных количественных измерений в соотношениях фаз. Однако и "качественные" наблюдения за их исчезновением или появлением с фиксацией только температурных точек имеют большое познавательное значение для петрологии магматического рудогенеза. В зависимости от химического состава консерватов магмы и содержания или отсутствия в ней воды в кристаллически зернистых включениях в минералах глубинных пород часто устанавливается различная гамма наборов твердых фаз минерало-узников.

При высокотемпературном нагревании прослеживается определенная последовательность их перехода в жидкую фазу вплоть до полной гомогенизации по типу I с исчезновением (растворением) обособившихся в газовых пузырьках летучих компонентов. При медленном охлаждении наблюдается воспроизводимость узников и кристаллитов, по-видимому, в порядке их выделения при формировании интрузивов. Однако чаще всего при фазовых превращениях нет полной обратимости, так как часть вещества кристаллов-узников остается в виде стекла. Ход гомогенизации аморфных включений во вкрапленниках эффузивов и экструзивов более однороден и обычно осуществляется по типу I. В однофазовых включениях стекла газы находятся в рассеянном состоянии в виде мельчайших пузырьков. После гомогенизации последние могут объединяться в более крупные обособления, позволяющие судить о степени насыщенности магмы легколетучими компонентами.

В некоторых затвердевших включениях нефелинов И.Т. Бакуменко [5] установил обособление солей в виде глобул, что, по-видимому, свидетельствует о явлениях ликвации в силикатно-солевых расплавах. Явления ликвации наблюдаются и во включениях минералов основной магмы с разделением на силикатную часть и каплевидные обособления рудного расплава. В некоторых минералах карбонатитов внутри включений после нагревания устанавливается

разделение силикатных и карбонатных, а также солевых компонентов.

Основной задачей динамической фазометрии является установление различий в ходе гомогенизации включений. Для расплавных включений Ф.Г. Райф [6] выявил и объяснил две различные схемы гомогенизации: первую - обычную, аналогичную нашему типу I связанную с образованием усадочной полости в замкнутом канале расплава при его отвердевании ("усадочная гомогенизация"), и вторую, характерную для затвердевших включений с водосодержащими минералами-узниками (мусковит), которую он связал со стадией "ретроградного кипения".

Несмотря на указанные выше затруднения в количественных оценках, из-за неблагоприятной для измерений формы включений и их обычно очень малых размеров все эти явления несмесимости и расслоения расплавов и намечающиеся различия в ходе их гомогенизации должны привлечь самое пристальное внимание термобарогеохимиков.

Методика динамической фазометрии газовой-жидких включений найдет применение в области отрицательных температур. Здесь важная работа с построением количественной диаграммы уже выполнена Ф.П. Мельниковым [7], автором статьи по методу криометрии, помещенной в настоящем сборнике.

Таким образом, использование динамической фазометрии применительно ко всем типам и классам включений минералообразующих сред позволит нам получить новые важные данные о явлениях и процессах, протекающих в земной коре в геологическом прошлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Н.П. Критерии познания генезиса минералов и среда рудообразования. - Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1949, № 3.
2. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1950.
3. Ермаков Н.П. Значение исследований включений в минералах для теории рудообразования и учения о минералообразующей среде. - Тр. ВНИИП, 1957, т. 1, вып. 2.
4. Николаев В.А. К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. - В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
5. Бакуменко И.Т. Расплавленные включения, их типы и термометрические методы исследования. - В кн.: Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975.
6. Рейф Ф.Г. О причинах существования различных схем гомогенизации расплавленных включений. - В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
7. Медьников Ф.П. Методы исследования газовой-жидких включений в минералах. - В кн.: Лабораторные методы исследования минералов руд и пород. М.: Изд-во МГУ, 1975.

Ю.Н. ПАШКОВ

**ТЕРМОМЕТРИЯ ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД**

Выяснение физико-химических условий процесса минерало- и рудообразования имеет большое значение для правильного понимания вопросов генезиса месторождений и закономерностей распределения в них рудных компонентов. Температура является одним из основных параметров, определяющих состояние системы. Для ее оценки в настоящее время широкое распространение получили методы гомогенизации и декрепитации. Точность определения температуры в значительной степени зависит от применяемой аппаратуры. Отсутствие унифицированных стандартных термокамер и декрепитографов и большое число существующих индивидуальных конструкций вызывает появление ошибок измерения, нередко связанных с их конструктивными особенностями. Ряд расхождений в оценке температур, получаемых различными исследователями на однородных объектах, могут вызываться методическими разночтениями при интерпретации результатов эксперимента, особенно в методе декрепитации.

Рассмотрение современного состояния методов гомогенизации и декрепитации, их теоретического обоснования, типов применяемой аппаратуры, обсуждение их конструктивных особенностей, вызывающих ошибки измерения, представляется важным в целях дальнейшего совершенствования методов термометрических исследований по включениям минералообразующих сред.

МЕТОД ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Метод гомогенизации, впервые осуществленный Г.К. Сорби [38], получил широкое развитие после того, как в 1941 г. Н.П. Ермаковым была сконструирована удобная нагревательная камера [6]. В настоящее время метод имеет достаточно надежное теоретическое обоснование [7, 8] и прошел проверку по искусственным минералам, выращенным при контролируемых параметрах [17]. Температуры гомогенизации газовой-жидкой включений соответствуют минимальным температурам образования минерала. Для определения истинных температур необходимо введение поправок, зависящих от общего давления минералообразования, плотности, концентрации и особенностей состава растворов, капсюлированных во включениях. Влияние указанных выше факторов может быть с достаточной степенью надежности учтено только в том случае, если имеются экспериментальные данные по P - F - T - X зависимости растворов, аналогичных по составу содержимому включений. Поскольку установление истинного состава жидкой фазы включений представляет значительные трудности и при рядовых термометрических исследованиях в достаточной степени не производится, то при определении истинных

температур поправки берутся с некоторым приближением. Основными компонентами жидкой фазы содержимого включений в минералах являются хлориды K^+ и Na^+ , а также уголекислота [33]. Если во включениях присутствуют галит, сильвин или самостоятельная фаза CO_2 , то определение содержаний этих компонентов с достаточно высокой точностью на основании микроскопии не представляет трудностей [1]. В случае отсутствия указанных фаз при температуре наблюдения оценка концентраций растворов выполняется приближенно по данным криометрического изучения [14].

При оценке на основании криометрических исследований условной концентрации растворов, содержащихся во включениях (в пересчете на $NaCl$), поправки к температурам гомогенизации берутся в соответствии с экспериментальными данными по системе $H_2O - NaCl$ [27]. При более детальной информации об особенностях состава растворов поправки с большей точностью могут быть установлены согласно экспериментальным данным Л.А. Самойлович [26]. Включения, содержащие при комнатных температурах самостоятельную фазу уголекислоты при низких концентрациях водной фазы, позволяют установить истинные температуры минералообразования еще более строго [1], благодаря хорошей изученности системы $H_2O - CO_2$ [28]. Оценка истинных температур минералообразования по водно-уголекислым включениям с концентрациями растворенных солей, превышающими однонормальные растворы, может быть выполнена менее надежно путем экстраполяции экспериментальных данных С. Такеноучи и Дж. Кеннеди [29].

Если основные теоретические положения метода гомогенизации разработаны вполне надежно, а имеющиеся экспериментальные данные по солевым и водно-уголекислым системам на настоящем этапе развития термобарогеохимии в общем удовлетворяют требования термометрических исследований по включениям, то методические приемы, и аппаратура, определяющие качество первичных замеров температур гомогенизации, недостаточно совершенны и нуждаются в унификации.

В этой связи весьма показательно сопоставление результатов измерения температур гомогенизации эталонных включений в искусственных минералах на термокамерах различных конструкций, выполненное В.Б. Наумовым [18]. Им были разосланы три платинки кварца, содержащие включения, гомогенизирующиеся при температурах 302, 309 и 355°C, различным исследователям. Результаты изучения показали, что расхождения между крайними значениями замеренных температур в этих пластинках по одному эталонному образцу достигали 43°C. Среднеарифметическое значение оказалось несколько выше контрольных температур. При этом обращает на себя внимание тот факт, что минимальные значения температур гомогенизации наиболее высокотемпературного образца (355°C), полученные в одних лабораториях, ниже максимальных значений температур гомогенизации низкотемпературного образца (302°C), полученных в других лабораториях. Такие расхождения в результа-

тах изучения включений на одном геологическом объекте могут привести к противоречивым выводам исследователей, выполнивших определения температур гомогенизации в различных определительских ячейках [10]. Приведенный материал обуславливает целесообразность рассмотрения причин, влияющих на точность замера температур гомогенизации.

Принципы измерения температур твердого тела рассмотрены в специальной теплотехнической литературе [4], согласно положениям которой качество оценки температуры твердого тела зависит от характера распределения в нем изотерм, чувствительности и способа установки контрольного элемента, класса точности измерительного прибора и правильности выполнения калибровки термочувствительного элемента вместе с последним.

На основе анализа конструктивных особенностей применяемых в практике термобарогеохимических исследований термокамер было показано [21], что характер теплового поля в рабочем пространстве, где помещается препарат, зависит от способа теплопередачи (нагреватель — объект), теплофизических особенностей и относительных размеров препарата, предметного стекла и устройств тепловой защиты, от способа установки термопары и ее положения относительно препарата, а также от скорости нагревания.

Наиболее эффективным способом теплопередачи является передача посредством теплопроводности, т.е. путем непосредственного контакта препарата с нагревателем через высокотеплопроводящее тело. Предметное стекло обладает относительно низкой теплопроводностью, что является причиной увеличения тепловых градиентов в зависимости от толщины предметного стекла и материала, из которого оно изготовлено. В применяемых термокамерах градиент на предметных стеклах достигает $4,1^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ [21], поэтому их установка нежелательна. Эффективнее помещать препарат непосредственно на теплопередающее тело с коническим отверстием, обеспечивающим оптимальное использование апертурных возможностей микроскопа. Размер отверстия в целях уменьшения тепловых градиентов не должен превышать поля зрения микроскопа с рабочими объективами.

Правильный выбор соотношений масс теплопередающего тела и исследуемого препарата обеспечивает, с одной стороны, стабильное тепловое поле в рабочем пространстве, а с другой — позволяет уменьшить мощность нагревателя, что увеличивает безопасность работы с термокамерой и облегчает обеспечение тепловой защиты. Выполненные расчеты показали, что при соотношении масс препарат: теплопередающее тело 1:10 [15], площади пластинки исследуемого минерала ~ 10 мм и толщине 0,3–0,5 мм мощность нагревателя при нагреве до 600°C с воздушной теплоизоляцией не превышает 15–20 Вт. Среди исследователей, применяющих метод гомогенизации, бытует ошибочное мнение, что наилучшая тепловая защита корпуса термокамеры обеспечивается с применением низкотеплопроводящих экранов и наполнителей (асбест, слюда,

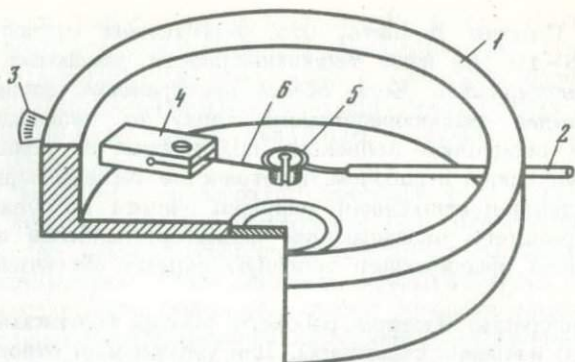
керамика). Следует помнить, что коэффициент теплопроводности воздуха в 5–10 раз ниже теплопроводности указанных теплоизолирующих материалов. Если объем пространства соизмерим или меньше объема теплопередающего тела, то тепломаассоперенос посредством воздушной конвекции практически не искажает изотерм теплового поля в рабочем пространстве термокамеры. В связи с этим воздушная секционная тепловая защита корпуса термокамеры, содержащего охлаждающий радиатор, наиболее эффективна и максимально обеспечивает тепловую защиту объективов микроскопа.

На конфигурацию изотерм рабочего объема термокамеры влияет также способ введения термопары. Для уменьшения отвода тепла по термопаре рекомендуется увеличивать протяженность ее контакта с теплопроводящим телом, как это сделано, например, в термокамерах Ю.Н. Пашкова и других [21] и В.А. Кормушина [10]. Спай термопары должен быть надежно зафиксирован и максимально приближен к измеряемому объекту.

Увеличение скорости нагрева приведет к росту температурных градиентов в рабочем пространстве термокамеры, в связи с чем следует при подходе к гомогенизации включений либо иному контролируемому фазовому переходу уменьшить скорость нагревания, что способствует стабилизации теплового поля и повышает точность замера температуры.

В свете рассмотренных положений конструкции применяемых в практике термобарогеохимии термокамер были критически рассмотрены ранее, в настоящее время появились две новые конструкции: В.А. Кормушина [10] и А.Р. Грошенко; последняя экспонировалась на ВДНХ СССР. Первая термокамера обеспечивает высокую точность замера температур, поскольку в ней учтены основные тепло-технические рекомендации для повышения их контроля. Следует лишь отметить неоправданную конструктивную сложность и относительно высокую мощность нагревателя, обусловленные в значительной мере выбором теплоизолирующего материала. Ознакомление с термокамерой А.Р. Грошенко и работа с ней показали, что размер теплопроводящего тела недостаточен относительно керамической теплозащиты, что препятствует стабилизации теплового поля рабочей камеры. Оптимальный размер смотрового отверстия позволяет обеспечить удовлетворительную точность в пределах $\pm 3^\circ\text{C}$, но требует тщательной калибровки и введения значительных поправок к величинам термо-э.д.с. используемой термопары.

В ИГЕМ АН СССР совместно с ГЕОХИ АН СССР разработана термокамера в соответствии с требованиями теплотехники, рассмотренными выше (рис. 1). Эта термокамера позволяет вести исследования включений до температур $+700^\circ\text{C}$ при ошибках измерения, не превышающих $\pm 2^\circ\text{C}$. Корпус нагревателя выполнен в виде радиатора, что обеспечивает его охлаждение в процессе работы. При выдержке камеры в течение 30 мин при максимальных температурах корпус не нагревается выше 65–70 С. Нагревательная



Р и с. 1. Схема термокамеры (без крышки)

1 - корпус; 2 - термопара; 3 - клемма; 4 - зажимной контакт; 5 - теплопередающее тело, 6 - нагревательная спираль

спираль наматывается вокруг теплопередающего тела, выполненного в виде грибка, и удерживает его между смотровыми отверстиями в корпусе. Мощность нагревателя 15-18 Вт. Шляпка теплопередающего "грибка" выполнена в виде чашечки, на дно которой над смотровым отверстием помещается препарат. Борта чашечки при стандартной толщине препарата 0,3 мм выступают над ним на 0,2 мм, что позволяет вести термометрические исследования с использованием отечественного короткофокусного объекта 40х, обеспечив изоляцию рабочего пространства тонким листочком слюды, положенным на бортики чашечки. Шарик термопары уплотняется металлическим кольцом в смотровом отверстии в теплопроводящем грибке, обеспечивая непосредственный контакт с препаратом.

Второй возможный источник методических ошибок при определении температур гомогенизации включений может быть связан непосредственно с техникой измерения температур. Применяемые в термокамерах термоэлектрические чувствительные элементы (термопары) обеспечивают высокую точность изменения температур только при правильном их изготовлении, установке и калибровке. В нестандартных конструкциях применяемых термокамер используются различные термопары, изготавливаемые из термоэлектрической проволоки. Во избежание ошибок измерения категорически не допускается изготовление термопар из компенсационных проводов, поскольку их градуировочные кривые могут резко отличаться от стандартных [3]. Обычно в термокамерах применяются термопары хромель-алюмель, реже - хромель-копель или платина - платинородий. Термопара хромель-алюмель легко доступна и обладает практически линейной зависимостью термо-Э.д.с.

Правильно установленную термопару (как это было показано выше) необходимо прокалибровать вместе со своим контрольно-измерительным прибором по температурам плавления металлов или

3447

кристаллических солей. При этом следует иметь в виду, что термомпара фиксирует температуру препарата относительно своих холодных спаев, поэтому для получения абсолютных значений температуры необходимо учитывать температуру холодных спаев (за исключением случая их термостатирования при 0°C). В связи с нелинейностью шкалы контрольно-измерительного прибора поправку на температуру холодных спаев вводить непосредственно в него нельзя. Если прибор градуирован в милливольтх, то истинная температура определяется суммированием Э.Д.С. показаний прибора со значением Э.Д.С., отвечающего температуре холодных спаев (комнатной). В случае, если шкала прибора имеет градуировку в градусах, то вводить поправку на температуру холодных спаев следует с учетом коэффициента, зависящего от величины измеряемых температур, что определяется нелинейностью шкалы прибора [3].

При оценке ошибки измерения температур гомогенизации следует иметь в виду, что она не может быть меньше той, которая определяется классом точности контрольно-измерительного прибора [3]. Более подробно с техникой термомпарного измерения температур можно познакомиться в работе В.А. Кормушина [10], в которой детально охарактеризованы термомпары различных типов, рассмотрены вопросы их изготовления, согласования по сопротивлению с измерительным прибором, способы регистрации температур, вопросы градуировки, характеристика эталонов и т.п.

Кроме требований, предъявляемых к точности измерения температур, в термокамерах предъявляются требования к особенностям конструкций, обеспечивающих максимальные условия к использованию аппаратурных возможностей микроскопа и улучшающих условия наблюдения объекта. Улучшение освещенности объекта достигается уменьшением расстояния от объекта до предметного столика микроскопа, устранением элементов конструкций, способных играть роль диафрагм на пути от источника освещения, а также путем введения специальных согласующих линз [21].

Основные требования, предъявляемые к камерам для термометрического контроля за фазовым состоянием во включениях минералообразующих сред при отрицательных температурах (криометрия), аналогичны требованиям к среднетемпературным термокамерам, рассмотренным выше. Отличием этих камер будет лишь замена нагревателя системой, обеспечивающей охлаждение объекта.

Высокотемпературные камеры, обеспечивающие возможность изучения расплавных включений, имеют свои специфические особенности, поэтому их следует рассмотреть самостоятельно. В настоящее время применяются две основные разновидности таких камер [25, 34], а также нагревательные устройства, обеспечивающие изучение расплавных включений методом закалки [19]. Метод закалки не позволяет вести непрерывное наблюдение за фазовым состоянием включений в ходе изменения температуры и имеет

некоторые ограничения в выборе объектов исследования (преимущественно породы основного и ультраосновного состава).

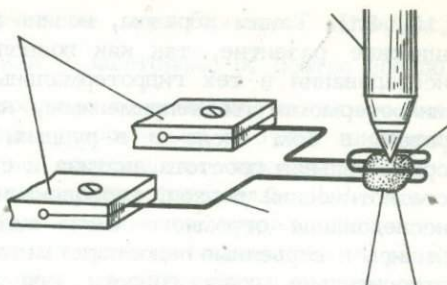
Высокотемпературная термокамера, предложенная И.В. Попивняком [25], сходна по конструктивным особенностям со средне-температурными термокамерами. Нагреватель выполнен в виде двух самостоятельных спиралей: наружная - из нихромовой проволоки - установлена для уменьшения температурных градиентов в рабочем поле термокамеры, нагрев которого обеспечивается внутренней спиралью из платиновой проволоки. Эта камера обеспечивает высокую точность контроля температур фазовых состояний во включениях. Недостатками ее являются значительный разогрев корпуса и необходимость тепловой защиты объективов, а также использование дефицитных драгоценных металлов. Очень сложна замена перегоревших спиралей.

Селитовые нагреватели, используемые в конструкции Ю.М. Михайлова и В.С. Шацкого [15], не обеспечивают равномерного теплового поля в рабочем пространстве, поскольку изготовление перемычки с высоким сопротивлением, определяющей зону нагрева, выполняется нестандартно. Применение селитовых высокотемпературных термокамер также требует специальной тепловой защиты объективов.

Трудности работы с рассмотренными высокотемпературными термокамерами, вызванные в первую очередь чрезмерным разогревом корпуса, обусловлены неоправданной диспропорцией мощности нагревателя и размером исследуемого объекта. В ИГЕМ АН СССР разработана конструкция, в которой предпринята попытка уменьшить мощность нагревательного узла. В предлагаемой конструкции (рис. 2) нагревателем является платиновая проволочка (Pt 30 Rh), закрепляемая в специальные зажимы - теплоотводы. Проволочке на специальном шаблоне придается форма, позволяющая ей удерживать препарат, который устанавливается таким образом, чтобы исследуемое включение было расположено внутри проволоочной петли. В этом случае температура включения соответствует температуре нагревательной петли. Контроль температуры обеспечивается миллиамперметром непосредственно по току. Калибровка выполняется с помощью оптического пирометра (ЭОП-66), а также по температурам плавления эталонных веществ. При максимальной мощности нагревателя 15-16В достигаются температуры 1800°C с использованием спирали из проволочки (Pt 30 Rh) диаметром 0,2 мм и длиной ~5 см. Работа с термокамерой показала, что при нагреве до 1500°C в воздушной среде одна проволочка выдерживает более 1000 нагреваний. Точность замера температур около 2%. Корпус, выполненный из латуни, имеет большую теплоемкость. При рабочих температурах 1200-1500°C его температура не превышает 35-40°C. Простейшая изоляция при помощи пластинок слюды позволяет использовать обычные объективы 20х, не применяя специальной тепловой защиты. Такой способ теплоизоляции упрощает конструкцию термокамер и облегчает их изготовление.

Р и с. 2. Схема нагревательного узла высокотемпературной термокамеры

1 - зажимные контакты;
2 - нагревательная проволока;
3 - препарат; 4 - объектив



Предложенный тип нагревателя для исследования расплавленных включений может быть установлен в зажимы среднетемпературной термокамеры, показанной на рис. 1. Простая смена нагревательных элементов позволяет, таким образом, реализовать универсальную термокамеру, в которой можно вести исследования включений в области как средних, так и высоких температур. При добавлении уплотнительной прокладки между крышкой и корпусом и введении двух штучеров исследования в режиме нагревания включений могут выполняться в атмосфере инертного газа, что имеет важное значение при работе с такими минералами, как оливин и т.п.

В заключение рассмотрены микроскопического метода термометрического изучения включений минералообразующих сред необходимо отметить, что даже при самой совершенной технике измерения температур качество результатов исследований в значительной мере определяется правильной идентификацией генетической принадлежности включения, являющегося объектом для оценки температур. Рассмотренный метод является надежным и в настоящее время применяется в качестве эталонного при апробации новых "минералогических термометров". Дальнейшее совершенствование и развитие метода связаны, с одной стороны, с расширением экспериментальных данных по $P-X-T-X$ зависимостям раствором, и с другой - с разработкой и введением в практику термометрии объективов с высоким разрешением и большим рабочим расстоянием что значительно упростит конструкции термокамер и повысит точность замеров температур гомогенизации.

МЕТОД ДЕКРЕПИТАЦИИ

В 1948 г. при нагревании определенной фракции гидротермальных минералов X. Скотт обнаружил, что они испытывают необратимые деформации, приводящие к увеличению объема зерен [37]. По его мнению, причиной, вызывающей эти деформации, являются газово-жидкие включения, которые разрушаются несколько позже гомогенизации включений, причем температура начала растрескивания близка к температурам гомогенизации. Впоследствии появились аппаратные решения, позволяющие вести счет звуковых импульсов и контролировать интервалы температур их образования

[13, 31]. Таким образом, возник метод декрепитации, получивший широкое развитие, так как позволял проводить термометрические исследования в тех гидротермальных минералах, в которых методы микротермометрии неприменимы, например в непрозрачных минералах, в том числе и в рудных. Достоинствами метода явились сравнительная простота анализа и скорость его выполнения, а также статистический подход, позволяющий вести в навеске одновременно исследование огромного числа включений. Однако вскоре обнаружились и серьезные недостатки метода, вызвавшие острую дискуссию относительно правомерности его использования для определения температур минералообразования [11], обусловленные в первую очередь отсутствием теории метода. Действительно, единственной теоретической предпосылкой метода декрепитации является резкое возрастание $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ после гомогенизации включений, что следует

из $P-T-V$ диаграмм состояния вещества (например H_2O). Согласно диаграммам состояния, увеличение $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ будет различно для включений с различной степенью заполнения, а соответственно и плотностью. В связи с этим существенно газовые включения, обладающие низкой плотностью в области доступных эксперименту температур, не разрушаются. Соотношение плотности содержимого включений и прочностных свойств минерала-хозяина, по-видимому, в первую очередь должно определить область применимости рассматриваемого метода.

Некоторую строгость декрепитационного исследования приобрели после выявления В.Б. Наумовым с соавторами эмпирической зависимости между температурами гомогенизации включений и положением начала массового растрескивания на декрепитационных кривых [17]. Эти исследования сняли очень важный вопрос, связанный непосредственно с интерпретацией реальных декрептограмм: какую точку кривой принимать за характеристическую температуру декрепитации включений определенного генетического типа в исследуемом материале — начало массового растрескивания, максимум или весь интервал. Корректность работы в значительной мере обусловлена выбором первичного материала: включения одного генетического типа в минералах, выращенных при контролируемых параметрах.

Впоследствии появился ряд теоретических работ, посвященных выяснению закономерных связей основных параметров процесса декрепитации (критическое давление, прочностные свойства минерала-хозяина, размер включений и их относительное положение в зерне минерала).

М.О. Клия и Г.Г. Леммлейн предложили следующую формулу [8]:

$$P_{\text{вн}} = P_{\text{нар}} + \frac{4}{3}\sigma - \frac{4}{3}\sigma\left(\frac{b}{a}\right)^3,$$

где $P_{\text{вн}}$ и $P_{\text{нар}}$ — соответственно внутреннее критическое и общее

наружное давление; σ - прочностные характеристики минерала; $\frac{b}{a}$ - отношение радиуса включения к расстоянию от центра его до поверхности зерна. Анализ соотношения показывает, что включения одного генетического типа должны разрушаться в очень широком интервале изменения давлений, не содержащем характеристичных интервалов, что противоречит реальным декрепитограммам. Л.Г. Пальмова и Ю.П. Диков [20] рассмотрели изменение предела прочности некоторых минералов при внешней нагрузке в зависимости от размеров и общего количества включений в этих минералах. Эта полезная работа, к сожалению, не учитывает в полной мере все переменные, влияющие на распределение напряжений по толщине стенок вакуоли. Л.Н. Хетчиков и Л.А. Самойлович согласно теории упругости [32] рассмотрели в общем виде уравнение деформации хрупких минералов для поллой сферы и установили, что давление, при котором произойдет разрушение включения, определяется прочностными свойствами минерала-хозяина и отношением толщины стенки включения к его размеру. В граничных условиях, принятых ими при выводе соотношения, допущено, что отношение радиуса включения к толщине стенок больше единицы. Таким образом, приведенное ими соотношение относится только к очень небольшой группе включений, расположенных у самой поверхности зерна.

Н.Н. Шамагиным и другими с помощью методов регрессивного анализа были на основании данных по включениям в искусственном кварце установлены прямолинейная зависимость температур декрепитации от давлений минералообразования и логарифма толщины стенок включения и обратная зависимость от логарифма размеров включений [35].

На основании теории упругости Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшица [12] применительно к методу декрепитации нами совместно с Г.О. Пилюном рассмотрена задача о распределении напряжений по толщине шарового слоя поллой сферы. Для изотропного тела в сферических координатах уравнение описывается следующей формулой:

$$\sigma = \frac{P R_1^3}{R_1^3 - R_2^3} \left[1 + \frac{R_2^3}{2R_1^3} - \frac{P_2 R_2^3}{P_1} \left(\frac{1}{R_1^3} + \frac{1}{2r^3} \right) \right], \quad (I)$$

где R_1 и R_2 - внутренний и внешний радиусы поллой сферы, причем $R_2 = r$; P_1 и P_2 - внутреннее и внешнее давление, σ - предел прочности изотропного вещества.

Поскольку при декрепитации на воздухе $P_2 = 1$ (атм), а в вакууме $P_2 \approx 0$ и $P_1 \gg P_2$, то уравнение I упрощается:

$$\sigma = \frac{P_1 R_1^3}{R_1^3 - R_2^3} \left(1 + \frac{R_2^3}{2R_1^3} \right). \quad (II)$$

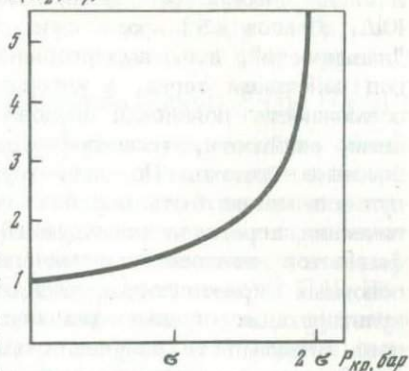
Выразив $\frac{R_2}{R_1}$ через L , получаем соотношение, определяющее давление, необходимое для разрушения включения ($P_{кр}$):

$$P_{кр} = \frac{2\sigma_{кр}(L^3 - 1)}{L^3 + 2} \quad (III)$$

Если допустить, что в зернах исследуемой фракции изотропного минерала присутствуют включения одного генетического типа (т.е. содержащие растворы идентичного состава и концентрации с одинаковой степенью заполнения), то критические давления, необходимые для разрушения включений, а соответственно и температура, поскольку $[P = f(T)]$, зависят только от размера включения, положения его в зерне и прочностных свойств минерала-хозяина. Соотношение III графически изображается гиперболой с граничными условиями $L=1$; ($R_2 = R_1$) и $L \rightarrow \infty$; ($R_2 \gg R_1$) (рис. 3). Анализ гиперболы показывает, что давления, необходимые для разрушения включений, меняются практически от 0 до величины, близкой 2σ в зависимости от L . Разрушение включений, характеризуемых величиной L , близкой к единице (размер стенки меньше размера включений), происходит при достижении давлений во включениях меньше давлений, отвечающих пределу прочности минерала. Эти давления могут развиваться до достижения гомогенизации. При возрастании давления до величин, равных 2σ , согласно приведенным данным все включения, независимо от размеров и положения в зерне, должны разрушиться. Таким образом, декрепитация одного генетического типа включений должна происходить в широком интервале температур $[P = f(T)]$, а вид кривой существенным образом обуславливается особенностями распределения включений в навеске. Величина температурного интервала декрепитации зависит от состава содержимого включений, степени заполнения и прочностных характеристик минерала-хозяина.

Если принять, что включения распределены в зернах исследуемой навески равномерно, то для фракции $-0,5 + 0,25$ мм, обычно применяемой при декрепитационных исследованиях, и размере включений 10–15 мкм в интервале давлений от 0 до величин, близких 2σ , взорвется лишь около 15% общего количества включений. Взорвутся включения, характеризуемые величинами $L < 3$, расположенными в поверхностном слое минерала толщиной $4R_1$. Основная масса включений (~85%), согласно рассмотренной модели, должна разрушиться при достижении внутренних давлений, близких 2σ , и отразиться на декрепитационных кривых в виде характерного пика, после которого разрушения включений того же генетического типа фиксироваться не должно. На реальных декрепитограммах даже искусственных минералов после пика, характеризующего массовое разрушение включений, декрепитация включений продолжается. Продолжение декрепитации включений может быть объяснено некоторым уменьшением плотности флюида во включениях за счет

Рис. 3. Зависимость давления, $L(R_2/R_1)$ необходимого для расконсервации включения, от его размеров и положения в минерале-хозяине



частичного растворения стенок вакуоли или образования микротрещин, не доходящих до поверхности зерна. Однако возможны и другие причины. В.Н. Труфанов [30], исследуя включения под электронным микроскопом, отметил образование вокруг включений в кварце после его нагревания своеобразной пузырчато-гофрированной структуры, свидетельствующей о необычных пластических свойствах кварца, проявляющихся при высоких температурах и давлениях в присутствии минерализаторов. При нагревании кварца, лишённого включений, структура его не изменяется. Пластические деформации кварца могут изменить объём вакуоли и таким образом изменить плотность содержащегося в ней флюида, что приведет к сбросу внутреннего давления.

В декрептограммах реальных минералов установление характеристических точек представляет большую сложность, поскольку в исследование вовлекаются включения различных генетических типов, на особенности разрушения которых существенное влияние оказывают анизотропия, наличие спайности, дефекты и твердые микровключения в реальных кристаллах.

Краткий обзор показал общее неудовлетворительное состояние теории метода декрепитации и необходимость постановки методических и теоретических работ для создания прочного фундамента метода декрепитации. Качество аппаратуры в значительной мере определяет успех решения этих важных задач.

Развитие техники декрепитации привело к созданию различных установок, в первую очередь со звуковыми и механоакустическими датчиками. Наиболее высокая чувствительность при фиксации разрушения включений обеспечивается на установках, улавливающих возникающие механоакустические сигналы с помощью пьезокристаллов [13, 31]. Механоакустические импульсы преобразуются в электрические сигналы, которые после соответствующего формирования и усиления подсчитываются и регистрируются с помощью автоматических регистраторов.

Представленный способ декрепитационного анализа имеет очевидный недостаток, обусловленный возможностью фиксации на результирующих кривых импульсов, не связанных с разрушением включений, вызванных разнообразными причинами. Е.Е. Костылева [11] к таким возможным причинам относил наличие твердых микровключений, дефекты реальных кристаллов, вторичные деформации

и специфические особенности поведения минералов при нагревании. Ю.А. Долгов [5] кроме этих причин указывает еще на явление "лавинности", т.е. перемещение расположенных на датчике зерен под действием зерна, в котором вскрылось включение, а также на возможность появления звуковых импульсов, обусловленных наличием спайности, полиморфными превращениями, аппаратурные и внешние помехи. По-видимому, формирование посторонних импульсов может быть обусловлено, разрушением сростков кристаллических агрегатов исследуемой фракции за счет различных коэффициентов теплового линейного расширения, проявленных вдоль основных кристаллографических направлений. Фиксация на результирующих кривых указанных посторонних импульсов исключает возможность получения однозначно интерпретируемых результатов при декрепитационных исследованиях горных пород полиминеральных агрегатов с использованием механоакустических датчиков.

В ряде случаев некоторые виды помех могут быть устранены с помощью аппаратурных решений или учтены по результатам методических работ, например работа В.Б. Наумова по выяснению температурных интервалов "аномальной" декрепитации, вызываемой полиморфными превращениями, дегидратацией и окислением некоторых минералов при их нагревании [16]. К сожалению эта единичная работа не снимает всех вопросов по возникновению "аномальной" декрепитации, а при отсутствии надежных критериев для выделения полезного сигнала в интерпретации реальных декрепитограмм может быть допущен некоторый субъективизм.

Отсутствие возможности отбраковки интервалов аномальной декрепитации и надежного выделения полезного сигнала побудило исследователей искать принципиально новые способы регистрации эффектов разрушения включений. Идея контроля за вскрытием включений по измерению изменения давления, обусловленного поступлением паро-жидкой фазы в герметическую рабочую камеру при расконсервации включений, была предложена В.А. Кормушиным [9]. В настоящее время есть ряд установок, позволяющий осуществить этот способ контроля декрепитации. Если установки с механоакустическими датчиками различаются между собой только аппаратурными решениями по помехоустойчивости, общей чувствительностью и качеством регистратора, то декрепитометры с барометрическими датчиками отличаются как конструктивными решениями, так и по условиям выполнения эксперимента, что сказывается на особенностях результирующих кривых, определяющих степень информативности анализа. В связи с этим декрепитобарические установки рассматриваются более подробно.

В.А. Кормушиным [9] впервые было предложено устройство, позволяющее вести нагревание навески в герметическом вакуумированном объеме. Контроль за изменениями давления осуществляется визуально по ртутному манометру. Манометрические замеры не отличаются высокой точностью.

При нагревании образца в рабочей камере давление в системе нарастает в связи с поступлением в рабочую камеру газов, выделившихся при разрушении включений, а также за счет эффекта, связанного с повышением температуры соотношением: $P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$ (закон Шарля). Это соотношение дает возможность оценить общее количество выделившегося в систему газа, однако оценить интервалы температур декрепитации включений с манометрическим контролем весьма сложно. При регистрации давления термпарной манометрической лампой (ЛП-2), как это осуществлялось в нашей установке ДБР-2, а также в конструкции, предложенной Г.И. Вересом [2], нарастание давления при навесках кварца, например более 50 мг, происходит очень быстро и превышает верхний предел измерений прибора. Таким образом, получить декрепитационную характеристику образца при нагревании в замкнутом объеме выше температур 100–150°C не удастся. Г.И. Верес для получения информации о разрушении включений в области температур до 700°C осуществляет периодическую откачку рабочего объема. О характере декрепитации навески он судит по крутизне подъема дискретных кривых, фиксирующих изменение давления от начального давления до верхнего предела шкалы прибора ВТ-2.

Как было показано выше, с ростом температуры давление в замкнутом объеме нарастает согласно уравнению Шарля. Регистрация момента вскрытия включений может быть осуществлена только на основе выявления на кривой точек перегиба, обусловленных поступлением в рабочий объем дополнительных порций газа. При таком способе регистрации чувствительность контроля за выделившимися газами с повышением давления постоянно падает. Последняя определяется величиной $\frac{\Delta P}{P_{II}}$, которая с ростом P_{II} (промежуточное давление в рабочей камере) уменьшается, так как $\Delta P = \text{const}$ (приращение давления за счет вскрытия единичного включения в интервале ΔT) и изменение давления при расконсервации включений не улавливается. Это обстоятельство усиливается существенной инерционностью датчиков контроля давлений в областях выше $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. [23]. Таким образом, результаты изучения декрепитационных характеристик образца в установках с предварительно вакуумированным рабочим объемом в связи с их низкой чувствительностью малоинформативны.

В другом типе декрепитационных установок с барометрическим способом контроля нагревание навески ведется с непрерывной откачкой рабочего объема. При поступлении в систему паро-газовой фазы из вскрывшихся включений давление увеличивается и через некоторое время вновь возвращается к первоначальному уровню, определяемому характеристиками откачивающих систем. Среди этих установок следует выделить два основных вида: установки с рабочими режимами давлений выше $1 \cdot 10^{-3}$ [4] и ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. [23]. Чувствительность к полезному сигналу у установок

первого вида меньше, чем у второго, что объясняется более высоким рабочим давлением ($P_{\text{п}}$) и существенной инерционностью термодинамических манометрических ламп, применяемых при работе в интервалах давлений выше $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Так, постоянная времени термодинамического преобразователя ПМТ-2, обычно применяемого в установках первого вида при возрастании давления с $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., составляет более 4 сек, в то время как эмпирические преобразователи типа ПМЛ, используемые при измерении давлений в областях ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., практически безынерционны.

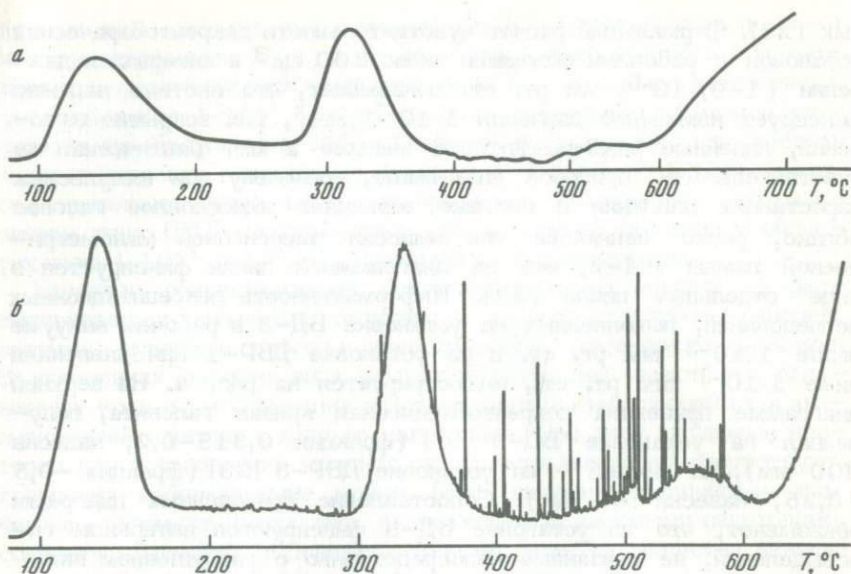
Характер результирующих декрептарических кривых на рассматриваемых установках различен и зависит от глубины рабочего вакуума, чувствительности и инерционности применяемых датчиков. В установках первого вида декрептарограммы имеют вид сглаженных кривых, отражающих моменты поступления порций газа анализируемой навески в ходе ее нагревания. При этом надежные критерии для установления момента разрушения включений отсутствуют, поскольку газовыделение может быть вызвано различными причинами, например десорбцией, разложением и фазовыми переходами, сопровождающимися выделением газовой фазы из вещества навески или содержащихся в ней примесей.

При изучении декрепитационных характеристик в рабочем вакууме ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. используются манометрические лампы ионизационного типа, отличающиеся значительно большей чувствительностью и малой инерционностью. В настоящее время известно несколько установок с рабочим вакуумом ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. [5, 23, 36]. Информативность декрепитационных кривых, получаемых на этих установках, выше, чем на установках, рассмотренных ранее.

На результирующих кривых вскрытие включений фиксируется в виде пиков. Фронтальная сторона пика характеризует резкое нарастание давления в системе в момент разрушения включения, обратная сторона пика определяется последующим спадом давления, крутизна его зависит от скорости откачки. Если в ограниченном интервале температур вскрывается большая группа включений, то отдельные пики одного или сближенных групп разрушающихся включений фиксируются на диаграммной ленте пологой кривой, отражающей общее изменение давления в рабочем объеме. Последнее обстоятельство вызывается тем, что в данном интервале температур скорость выделения паро-газовой фазы превышает скорость откачки. При остановке нагревания давление быстро возвращается к начальному уровню. Высота отдельных пиков, угол наклона кривой, определяющей изменение давления, а также площадь, ограниченная этой кривой над нулевым уровнем, характеризует содержание газовой фазы как в индивидуальном включении, так и во всей навеске. На декрептарической кривой интервалы вскрытия включения устанавливаются надежно по сериям пиков в отличие от газовыделений, вызванных процессами десорбции, разложением и т.п., отражающихся на декрептарограммах в виде пологих кри-

вых [23]. Формальный расчет чувствительности декрепитобарических установок с рабочими объемами около 200 см^3 в интервалах давлений $(1-9) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. показывает, что система надежно фиксирует изменение давления $1 \cdot 10^{-7}$ мм³, т.е. вскрытие включений, линейные размеры которых меньше 1 мм. Фактическая же чувствительность приборов еще выше, поскольку при импульсных нарастаниях давления в системе возникает эмиссионное газовое облако, резко меняющее ток эмиссии эмиссионной манометрической лампы ЛМ-2, что на диаграммной линии фиксируется в виде отдельных пиков [23]. Информативность декрепитационных исследований, выполненных на установке ВД-3 в рабочем вакууме выше $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и на установке ДБР-1 при давлениях ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., иллюстрируется на рис. 4. На верхней диаграмме приведена декрепитобарическая кривая галенита, полученная на установке ВД-3 [4] (фракция 0,315-0,2, навеска 300 мм), на нижней - на установке ДБР-3 [23] (фракция -0,5 +0,25, навеска 60 мг). Сопоставление приведенных диаграмм показывает, что на установке ВД-3 фиксируются интервалы газовыделений, не связанные непосредственно с разрушением включений, а на установке ДБР-1 кроме указанных интервалов газовыделений зафиксированы конкретные импульсы, отвечающие вскрытию включений.

При барометрическом способе контроля за декрепитацией включений в процессе нагревания навески исключается влияние большого количества помех, вызывающих ложные импульсы на декрепитофонических установках. Бародекрепитационные характеристики свободны от импульсов, вызываемых наличием твердых микровключений, спайностью, анизотропией, микрофонным эффектом, внешними механикоакустическими помехами и т.п. Вместе с тем декрепитограммы могут искажаться в связи с газовыделениями, не связанными с разрушением включений. Эти газовыделения могут быть вызваны процессами десорбции газовой фазы с поверхности исследуемого минерала, разложением, дегидратацией или полиморфными превращениями исследуемых минералов. В связи с этим не все минералы и не во всех интервалах температур могут быть пригодными для декрепитационного изучения. Экспериментальные работы показали, что кальцит начинает активно разлагаться в вакууме при температуре около 500°C ; пирит - при 530°C переходит в пирротин с выделением серы. Интенсивность газовыделения в этих случаях превышает скорость откачки, и изучение декрепитационной активности не только этих минералов, но и навесок, содержащих примеси этих минералов, при температуре 500°C не представляется возможным. Кварц, флюорит, берилл, топаз, вольфрамит, касситерит, шеелит, сфалерит, халькопирит, молибденит, галенит не обнаруживают аномальных газовыделений до температуры 800°C . Нагревание полевых шпатов сопровождается незакономерным выделением газовой фазы в широком интервале температур, начиная с $90-100^\circ\text{C}$, что по-видимому, обусловлено боль-



Р и с. 4. Декрепитобарограммы галенита, полученные на установках ВД-3 (а) и ДБР-1 (б)

шой сорбционной способностью как самих полевых шпатов, так и продуктов их разложения (каолин).

Сравнительный обзор аппаратуры и методических особенностей декрепитационного анализа свидетельствует о том, что установки с барометрической системой регистрации вскрытия включений позволяют получить более полную информацию о процессах, происходящих в образце при его нагревании, по сравнению с декрепитофоническими установками. Вместе с тем непосредственное сравнение методов декрепитации с механоакустическими и барометрическим датчиками до сих пор не проведено. Это обусловлено в первую очередь неравномерностью распределения включений в образце и тем, что одна навеска может быть продекрепитирована лишь однократно. Попытка сравнения достоинств указанных методов, предпринятая В.А. Кормушиным, не имела успеха.

В настоящее время создан новый тип декрепитационных установок, позволяющий совместить достоинства рассмотренных выше декрепитометров [22]. В этой установке совмещены оба типа датчиков, что позволяет вести контроль за декрепитацией включений из одной навески одновременно по двум независимым каналам: барометрическому и фонметрическому. На результирующих кривых полезный сигнал устанавливается надежно путем прямого сопоставления механоакустических и барометрических характеристик конкретной навески. Если механоакустическому импульсу соответствует изменение давления в системе, то он обусловлен разрушением

включения, если нет — то иными причинами. По-видимому, именно на установках подобного типа следует выполнить ряд методических исследований в первую очередь с включениями в искусственных минералах для уточнения и дальнейшей разработки теории метода декрепитации.

В заключение следует сказать, что метод декрепитации достаточно хорошо зарекомендовал себя при решении различных геологических задач. Результаты анализа могут использоваться при оценке температур минералообразования, в качестве типоморфной характеристики изучаемого минерала, при выявлении контуров гидротермального изменения пород, а также для выбора оптимального температурного интервала при термоэкстракции газовой фазы с целью его последующего анализа. При термометрических исследованиях данные декрепитации необходимо контролировать методом гомогенизации. Использование термометрических оценок, выполненных по данным декрепитации в различного рода расчетах, следует вести с особой осторожностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алехин Ю.В., Пашков Ю.Н., Дистлер В.В. Опыт изучения особенностей грейзеновского процесса по газовой-жидким включениям. Геол. рудн. меторожд., 1970, № 3.
2. Верес Г.И. Установка и ампула для термобарографических исследований геохимических проб. — В кн.: Вопросы прикладной геохимии. М.: Недра, 1971, вып. 2.
3. Гордон А.Н., Малков Я.В., Эргард Н.Н., Ярышев Н.А. Точность контактных методов измерения температуры. М.: Изд-во Стандартов, 1976.
4. Демин В.М., Куриев С.А., Майский Ю.Г. и др. Устройство для определения температур газоразделения. — Открытия, изобретения, промышлен. обр., тов. знаки, 1971, № 6.
5. Долгов Ю.А., Серебрянников А.И. Техника и результаты термобарогеохимических исследований температур по включениям растворов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
6. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1950.
7. Ермаков Н.П., Калужный В.А. О возможности выявления истинных температур минералообразующих растворов. — Тр. ВНИИП, 1957, 1, вып. 2.
8. Клия М.О., Леймлен Г.Г. К теории определения геологических температур методом взрывания жидких включений в минералах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1951, ч. 80, № 4.
9. Кормушин В.А. Исследования минералообразующих растворов методом термовакуумметрии: Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 1968.
10. Кормушин В.А. К метрологии метода гомогенизации газовой-жидких включений. Алма-Ата, 1978.
11. Костылева Е.Е. Некоторые методы изучения рудоносного кварца. М.: Наука, 1964.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1964.

13. Малышев Б.И., Наумов В.Б., Панов Т.И. Определение температур образования минералов методом декрепитации на месторождении Замборак. - Геохимия, 1964, № 4.
14. Мельников Ф.П. Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
15. Михайлов М.Ю., Шацкий В.Е. Сигитовый нагреватель для высокотемпературной микротермокамеры. - В кн.: Минералогия эндогенных образований. Новосибирск: Наука, 1974.
16. Наумов В.Б. К вопросу об определении температур минералообразования методом декрепитации. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
17. Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температуры образования гомогенизации и декрепитации газожидких включений. - ДАН СССР, 1966, 171, № 1.
18. Наумов В.Б. Результаты проведенных в лабораториях СССР термометрических измерений включений в эталонных образцах кварца. - Геохимия, 1976, № 7.
19. Наумов В.Б. Термометрические исследования включений расплава во вкрапленниках кварца кварцевых порфиров. - Геохимия, 1969, № 4.
20. Пальмова Л.Г., Диков Ю.П. О теоретическом обосновании декрепитационного анализа. - Изв. высш. учебн. заведений. Сер. геол. и разведка, 1971, № 3.
21. Пашков Ю.Н., Тимофеев А.В., Котов Е.И. Анализ возможных ошибок при измерении температур гомогенизации. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
22. Пашков Ю.Н. Декрепитобарофоническая установка. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
23. Пашков Ю.Н., Элинсон М.М. К методике декрепитационного изучения включений с термометрической регистрацией. - Тр. ВНИИСИМС, 1971, 14.
24. Пипко А.И., Плисовский В.Я., Пенчко Е.А. Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1979.
25. Попивняк И.В., Лазько Е.Е. Включения минералообразующих сред в минералах кимберлитов. - В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1973.
26. Самойлович Л.А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М., 1969.
27. Самойлович Л.А., Хетчиков Л.Н. О поправках на давление к температуре гомогенизации водных растворов хлоридов натрия и калия. - Тр. ВНИИСИМС, 1970, 13.
28. Такеночи С., Кеннеди Дж.К. Бинарная система $H_2O - CO_2$ при высоких температурах и давлениях. - В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
29. Такеночи С., Кеннеди Дж.К. Растворимость углекислоты в растворах NaCl при высоких температурах и давлениях. - В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
30. Труфанов В.Н. Новый генетический тип включений в минералах. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та. Сер. техн. и естеств. наук, 1964/1965.
31. Пашков Ю.Н., Фролов Н.А., Сапожников Р.М., Серегин В.Н. и др. Декрепитобарофоническая установка. А.с. № 303577. Открытия, изобретения, промышлен. обр., тов. знаки, 1971, № 16.

32. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. К вопросу о возможностях метода декрепитации в термометрии минералов. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 7.
33. Хитаров Д.Н. Изучение состава и других особенностей газожидких включений в минералах на современном этапе. - В кн.: Минеральные микровключения. М.: Наука, 1965.
34. Чепуров А.И. Аппаратура для исследований включений расплава в минералах. - В кн.: Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975.
35. Шатагин Н.Н., Дороговин Б.А., Хетчиков Л.Н. Регрессионный анализ зависимости температуры декрепитации газожидких включений от их размеров, расстояния до края зерна и давления минералообразования. - Геол. рудн. месторожд., 1978, 20, № 1.
36. Elias K. Dekrepativna metoda v geologickej termometrii. - Geol. pruzkum, 1962, 4, N 5.
37. Scott H.S. The decrepitation method, applied to minerals with fluid inclusions. - Econ. Geol., 1948, 43, N 8.
38. Sorby H.C. On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. - Quart. J. geol. society. London, 1858, 14.

УДК 550.84

А.Д. ХОТЕЕВ

К ВОПРОСАМ СТАНДАРТИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ДЕКРЕПИТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Декрепитационный метод исследования включений минералообразующих сред получил в настоящее время широкое развитие и применяется для решения как теоретических, так и прикладных вопросов геологии. Этот метод позволяет получать информацию, используемую для оценки температур минералообразования, выявления ореолов гидротермального изменения пород, для характеристики взрываемости различных генетических типов включений в минерале, с целью установления оптимальных интервалов экстракции газовой фазы и т.п.

К основным достоинствам метода привлекающим внимание исследователей, следует отнести его сравнительную простоту и оперативность выполнения анализа. Статистический характер декрепитационных кривых, определяемый огромным количеством декрепитируемых включений разных генетических типов, позволяет проследить изменения температурных режимов в течение всей жизни минерала. Метод декрепитации не имеет ограничений при выборе исследуемого материала, как в методе гомогенизации, он позволяет получать температурные характеристики почти для всех непрозрачных минералов, в том числе и рудных.

В настоящее время для декрепитационных исследований применяются два основных типа установок, различающихся способом регистрации момента вскрытия включений при нагревании навески

минерала: декрептофоническим и декрептобарическим. На установках первого типа фиксация момента разрушения включений ведется путем регистрации возникающих при этом механоакустических импульсов, на установках второго типа — путем регистрации изменения давления, вызванного выделением паро-газовой смеси в момент расконсервации включений. В практике термобарогеохимических исследований наиболее широко применяются декрептофонические установки. Механоакустический способ фиксации взрыва включений используется с начала развития метода декрепитации. Этим способом выполнено подавляющее большинство исследований методического и научно-прикладного значения. Исследования с использованием декрептобарического эффекта пока еще проводятся в единичных лабораториях и в настоящем сообщении не обсуждаются.

Имеющееся большое число различных конструкций декрептофонических установок различается между собой общей чувствительностью к полезному сигналу, формой представления получаемых результатов, а также типом применяемого датчика. В связи с этим результаты исследований одного и того же образца, выполненные на разных установках, резко отличаются между собой. Различия декрепитационных кривых наблюдаются также при выполнении анализа параллельной пробы на серийных установках Д-1, что иллюстрируется результатами анализов пробы "Кварц-74" [1]. Оценка качества работы приборов по суммарному количеству взрывов, регистрируемому при декрепитации одной навески, показывает, что расхождения достигаются более чем в 3000 раз (для Д-1 от 16 300 до 296, для нестандартных приборов от 1492 до 5 импульсов на интервале до 600 С). Хотя эта проба и была признана несколько неоднородной в распределении включений и потому недостаточно представительной, возникшие резкие расхождения в положении характеристических точек декрептограмм, их конфигурации и различия в количестве зарегистрированных взрывов не могут быть объяснены только указанными особенностями. Условия проведения измерений на различных установках были довольно близки между собой (фракция 0,25 — 1,0 мм, навеска 3,0 — 0,5 г, скорость нагрева в большинстве измерений 20–30°С/мин.). Полученные расхождения могут вызываться различием конструктивных особенностей декрепитационных установок, имеющих неодинаковые метрологические характеристики.

Расхождения основных декрепитационных характеристик при анализе параллельных навесок на различных установках вызывают необходимость рассмотрения причин, влияющих на особенности декрепитационных кривых при обсуждении конструктивных особенностей применяемой аппаратуры в целях дальнейшего совершенствования методики декрепитационного анализа и выработки рекомендаций по стандартизации аппаратуры.

Методическими работами В.Б. Наумова и других при исследовании включений в минералах, синтезированных при контролируе-

мых параметрах, было эмпирически доказано, что наиболее устойчивой точкой декрепитационной кривой является начало массового растрескивания включений минералообразующих сред [2].

Некоторыми исследователями показано влияние изменений условий выполнения декрепитационного анализа на результирующие кривые [2,3]. К числу факторов, влияющих на окончательный результат анализа, относятся следующие: размер фракции, величина навески, скорость нагрева и чувствительность установки.

В.Б. Наумовым установлено, что окончательный выбор фракции зависит от конкретных размеров включений и прочностных свойств минерала-хозяина и должен определяться для каждого объекта исследований отдельно [1, 4].

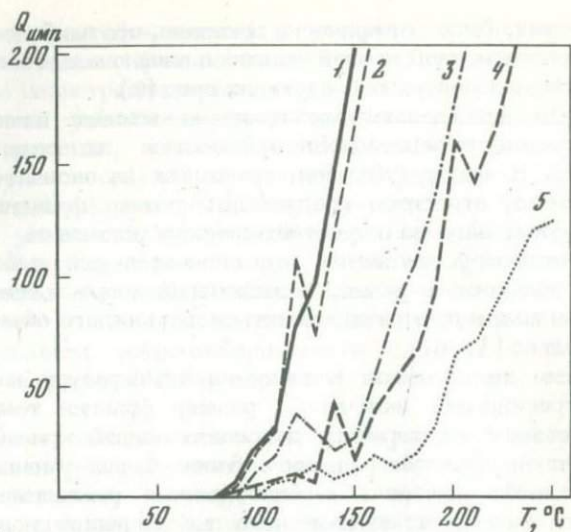
Практически не оказывая влияния на температуру начала массового растрескивания включений, размер фракции тем не менее оказывает влияние на характер декрепитационной кривой. Использование крупной фракции размером более 1 мм уменьшает площадь поверхности минерала с благоприятно расположенными для взрыва включениями, вследствие чего пик декрепитационной кривой имеет растянутый вид с максимумом, расположенным в более высокотемпературной области. При использовании фракции - 0,1+0,25 мм и мельче декрепитационная активность образца снижается кроме того, за счет уничтожения при дроблении относительно крупных включений. На начало декрепитационной кривой и особенно на ее форму также оказывает влияние величина анализируемой навески (рис. 1). На рис. 1 приведены декрепитограммы одного и того же образца флюорита (Ф-1), полученные из разных навесок при прочих одинаковых условиях измерения.

При уменьшении навески от 1 до 0,065 г значительно снижается высота пика декрепитационной кривой, а начало массового растрескивания включений несколько сдвигается в область более высоких температур. Выбор оптимальной величины навески во многом зависит от конструктивных особенностей применяемого датчика и должен определяться минимальным количеством минерала, необходимым для получения стабильных результатов анализа.

В еще большей степени оказывает влияние на положение начала массового растрескивания минерала скорость его нагрева. Оно изучалось на образцах: кварца и флюорита, имеющих хорошую декрепитационную активность. Флюорит детально изучен методом гомогенизации.

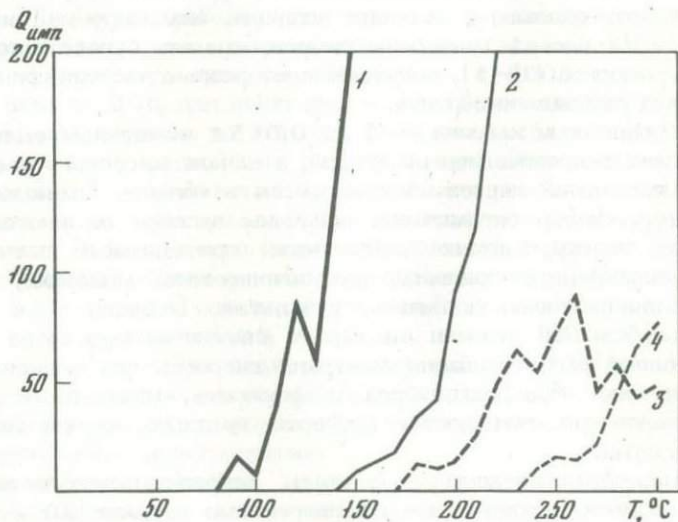
На рис. 2 приведены результаты декрепитационного анализа этих минералов, выполненные со скоростями нагрева 20 и 2°C в 1 мин, а эксперименты включали анализы со скоростью нагрева также 40, 10 и 5°C в 1 мин.

Выполненные исследования показали, что с увеличением скорости нагрева происходит существенный сдвиг начала массового взрывания включений в область более низких температур. Этот "сдвиг" одинаков для всех изученных нами образцов и при изменении скорости нагрева в два раза составляет 20°C. Оптимальная скорость нагрева иссле-



Р и с. 1. Декреттограммы флюорита

Цифры на схеме: навески 1 г (1), 0,5 г (2), 0,25 г (3);
0,125 г (4); 0,065 г (5)



Р и с. 2. Декреттограммы флюорита (1,2) и кварца (3,4)
при скоростях нагрева 20 (1,3) и 2°C в минуту (2,4)

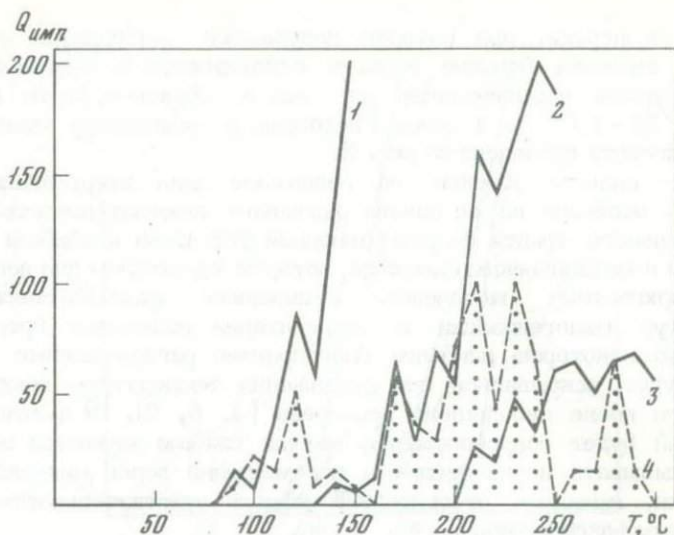
двумя минерала, при которой получаются температуры декрепитации наиболее близкие и даже совпадающие с минимальными температурами гомогенизации для наших образцов, лежит в интервале 20–40°C в 1 мин. Гистограмма температур гомогенизации флюорита приведена на рис. 3.

Самое сильное влияние на положение пика декрепитационной кривой и особенно на ее начало оказывает чувствительность всего измерительного тракта декрепитационной установки к слабым акустическим и механическим сигналам, которые характерны для вскрытия близповерхностных включений. Имеющиеся факты совпадения температур гомогенизации и декрепитации позволяют предположить, что некоторые наиболее благоприятно расположенные включения будут вскрываться при достижении температуры гомогенизации или после небольшого перегрева [4, 6, 7]. Вскрытие этих включений будет сопровождаться весьма слабым звуковым эффектом и вызывать незначительные перемещения зерен минерала [5]. Установки, имеющие относительно низкую чувствительность, могут их не зафиксировать.

На рис. 3 приведены декрептограммы параллельных навесок флюорита, полученные при стандартных условиях работы установки (чувствительность измерительного тракта в два раза превышает сигнал помехи, фракции $-0,5 + 0,25$ мм, навеска 0,5 г), а также при чувствительности в 10 и 100 раз ниже стандартной.

Контроль за изменением чувствительности осуществляется с помощью имитатора взрывов включений по последующей методике. При стандартных условиях работы установки была определена минимальная величина внешнего акустического сигнала, создаваемого имитатором взрывов включений и вызывающего срабатывание регистратора установки. Этот акустический сигнал путем приближения имитатора к датчику установки был увеличен сначала в 10 раз, а затем в 100 раз, а порог срабатывания регистратора путем регулирования усиления всего измерительного тракта был уменьшен соответственно в 10 и 100 раз. Сравнение этих декрепитационных кривых с гистограммой гомогенизации показывает, что при снижении чувствительности измерительного тракта в 100 раз температура начала массового взрыва сдвигается на 120°C от температуры начала подъема гомогенизационной гистограммы в область более высоких температур при сохранении общей конфигурации. Это свидетельствует о том, что положение характеристических точек декрепитационных кривых зависит от условий проведения анализа и в первую очередь от чувствительности применяемой аппаратуры.

Используя в настоящее время декрепитационные установки, обеспечивающие наиболее высокую чувствительность к полезному сигналу, содержат следующие основные функциональные узлы: датчик, селективный усилитель с системой автоматического регулирования усиления (АРУ), формирующе-согласующих устройств, регистратора, а также вспомогательных блоков – программируемого линейного нагрева и регистрации температуры. Датчик



Р и с. 3. Декрептограммы флюорита, полученные с чувствительностью 1:1 (1); 1:10 (2); 1:100 (3), и гистограмма температур гомогенизации в нем газовой-жидких включений (4)

декрептофонической установки состоит из чувствительного элемента, преобразующего акустические или механоакустические импульсы в электрические, нагревательного элемента и термопары или термометра сопротивления для регистрации температуры. Чувствительный элемент датчика преобразует энергию взрыва включений в электрические импульсы и является поэтому наиболее важным элементом декрепитационной установки. Он должен обладать максимальной отдачей при преобразовании сигналов и иметь минимальный уровень собственных шумов. В настоящее время в декрептофонических установках используются два типа датчиков. Первый тип датчика характеризуется тем, что исследуемый минерал и чувствительный элемент разобщены. В датчике декрептометра Д-1, например, навеска помещается, с одной стороны пробирки, а чувствительный элемент (электродинамический микрофон), воспринимающий акустические сигналы, возникающие при взрыве включений, - с другой [6]. Датчик такого типа характеризуется низкой чувствительностью [2], так как полезный сигнал, передаваемый на чувствительный элемент по воздушному столбу, сильно ослабляется. Ослабление сигнала определяется соотношением

$$I_x = I_0 e^{-2ax},$$

где I_0 - интенсивность входящих акустических волн, I_x - интенсивность акустических волн после прохождения пути x , a - коэффициент поглощения звука по амплитуде [8].

Другой тип датчика характеризуется тем, что исследуемый минерал находится в непосредственном контакте с чувствительным элементом.

Механические колебания, возникающие при взрыве включений, через мембрану, расположенную в непосредственном контакте с исследуемой навеской в рабочей зоне печи, а также через трубчатую стойку передаются на чувствительный элемент, расположенный вне зоны нагрева. В датчиках второго типа навеска может располагаться на самой мембране [9, 11], с которой жестко связан чувствительный элемент, расположенный внизу. Исследуемый минерал может также располагаться на тепловыравнивающей пластине над нагревательным элементом непосредственно под воспринимающей взрывы мембраной, прижатой к исследуемому образцу [10] или подвешенной над ним в непосредственной близости. Чувствительный элемент, жестко связанный с мембраной, в этом случае расположен над навеской минерала.

В качестве чувствительного элемента применяются пьезоэлементы, электродинамические микрофоны или механотроны. Ограничением к применению непосредственно воспринимающих колебания мембран является то, что чувствительный элемент нагружается под воздействием веса исследуемого минерала или испытывает переменную нагрузку за счет теплового расширения трубчатой стойки. Эти факторы влияют на чувствительность датчика, особенно при использовании пьезоэлементов в качестве преобразователей механических импульсов в электрические. Кроме того, разнесенная система мембрана — чувствительный элемент под воздействием веса исследуемого минерала проявляет склонность к регистрации внешних низкочастотных вибраций, которые трудно устранить в производственных условиях. Снижение влияния внешних низкочастотных вибраций может быть достигнуто ограничением перемещения трубчатой стойки в горизонтальной плоскости при помощи дополнительных мембран, работающих в основном на вертикальную составляющую сигнала, или другими методами. Эти ограничения не распространяются на конструкцию датчика, где воспринимающая акустические колебания мембрана подвешена на трубчатой стойке над исследуемым минералом, но не касается его, поэтому такая конструкция датчика является предпочтительной.

Для повышения чувствительности датчика следует максимально уменьшать интенсивность шумов нагревательного устройства. Для этого нагревательные устройства рекомендуется изготавливать из малозумящих конструкционных материалов и запитывать постоянным током с малым уровнем пульсации, уменьшая наводки переменной составляющей питающего напряжения на чувствительный элемент датчика. Чувствительный элемент датчика нуждается в тщательном экранировании от посторонних электрических полей. Защита датчика от внешних акустических сигналов должна ослаблять эти сигналы не менее чем в 100 раз и выполняется из материалов, интенсивно поглощающих звуковые колебания.

На суммарную чувствительность декрепитационной установки оказывают влияние конструктивные особенности каждого электронного узла схемы, которые должны разрабатываться с учетом влияния реальных параметров полезного и фоновых сигналов, поступающих с датчика. К электронным узлам установки предъявляются следующие требования: низкий уровень собственных шумов, необходимый коэффициент избирательного усиления и автоматическая регулировка усиления.

Конструктивные особенности отдельных узлов декрепитационных установок, влияющих на общую чувствительность и отвечающих оптимальным условиям анализа, рассматриваются на примере лабораторной декрепитационной установки (ЛДУ-2), разработанной и изготовленной малой серией в ИГЕМ АН СССР (1968) и значительно модернизированной в процессе выполнения методических исследований.

Импульсы, поступающие с датчика, имеют погибающую крутой передней фронт и экспоненциальный спад, частота внутреннего заполнения лежит в пределах 50 Гц - 5 кГц, длительность - от десятков микросекунд до 150 мсек, амплитуда - от нескольких микровольт до 50 мВ. Сигналы имеют максимальную амплитуду на частоте внутреннего резонанса датчика. Для надежной регистрации столь разнообразных по амплитуде и частоте сигналов электронная схема собирается в следующей последовательности: предварительный усилитель, усилитель с автоматической регулировкой усиления (АРУ), селективный усилитель и формирователь импульсов.

Предварительный усилитель влияет на общую чувствительность установки и, как показали методические работы, для обеспечения эффективной передачи сигнала должен иметь коэффициент усиления не менее 100 и минимальные собственные шумы. Располагать его лучше всего в непосредственной близости к датчику, тщательно экранировать входные цепи, развязывать по цепям питания или вообще питать от отдельного источника напряжения. Усилитель с АРУ должен обеспечивать усиление слабых сигналов, поступающих с предварительного усилителя, в 1000 раз без ограничения амплитуды, а сильные сигналы, превышающие порог срабатывания АРУ, передавать на одном уровне, не внося заметных частотных искажений. Селективный усилитель, имея собственное усиление 2-3, позволяет выделять из широкого частотного спектра поступающих сигналов узкую полосу с оптимальной частотой следования полезного сигнала, что обеспечивает заметное увеличение соотношения сигнал - шум и, таким образом, повышает общую чувствительность установки. Для селективного усилителя, применяемого в ЛДУ-2М, частота пропускания определяется в $1,5 \pm 0,5$ кГц, а ширина полосы пропускания - по уровню 0,5 - 200 Гц. Формирование сигнала не имеет особенностей и может быть выполнено любым способом. Регистрацию поступающих импульсов также можно реализовать любым способом, обеспечивающим до-

статочную емкость и быстрое действие. Наиболее удобным следует считать регистраторы, позволяющие выводить информацию в числовом виде (например, счетчики с цифропечатью), а также регистраторы с преобразователем типа код-аналог, обеспечивающие получение декрептограммы в координатах количество импульсов - температура на интервал 10-20°C.

Для оперативного контроля работоспособности декрепитационной установки применен имитатор взрывов включений, который через регулируемые интервалы времени (0,1-2 сек) выдает акустические импульсы одинаковой амплитуды, модулированные частотой, равной частоте пропускания селективного усилителя. По прохождению этого сигнала удобно оценивать работоспособность всех узлов установки и качество защиты от внешних акустических помех. При выполнении основных узлов конструкции в соответствии с указанными требованиями, периодическом контроле ее общей чувствительности и точности измерения температуры характер декрепитационной кривой в значительной мере приближается к форме гистограмм распределения в образце температур гомогенизации при близких значениях температур характеристичных точек. Качество декрептограмм в значительной степени зависит от точности контроля температур в ходе анализа. Положение термопары в датчике может вносить значительные ошибки при оценке температур характеристичных точек на декрептограммах. Проверка точности оценки температур должна осуществляться периодически и может быть выполнена следующим способом.

В датчик декрепитационной установки вместо навески устанавливается кювета с водой, количество которой соизмеримо с величиной навески минерала, причем термопара не должна касаться воды. Нагрев и регистрация проводятся как обычно. Первые одиночные импульсы появляются в интервале нагрева 60-70°C, от 70-80°C количество их возрастает, максимальное количество импульсов появляется в интервале 90-100°C, при дальнейшем нагреве их количество уменьшается и пропадает вовсе после выкипания воды. При правильной установке термопары на декрептограмме должен быть четкий пик с максимумом на 100°C.

Приведенный материал свидетельствует о том, что расхождения в особенностях декрепитационных характеристик, полученных при исследовании параллельных навесок на различных установках, зависят от многих причин. Сопоставимые результаты декрепитационного анализа могут быть получены только при стандартизации условий его выполнения на установках, имеющих одинаковые метрологические характеристики. Полное решение этой задачи требует разработки серийных приборов, отвечающих указанным требованиям, а на промежуточном этапе оценки достоверности полученных результатов необходимо с помощью единого эталона метрологически охарактеризовать применяемые в практике термобарогеохимических исследований декрепитометры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кормушин В.А. Результаты исследований межлабораторной пробы "Кварц-74" в различных лабораториях СССР. Алма-Ата, 1976.
2. Наумов В.Б. К вопросу об определении температур минералообразования методом декрепитации. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968.
3. Костылев Е.Е. Некоторые методы изучения рудоносного кварца. М.: Наука, 1964.
4. Элиаш К. Установки для термозвукового и термовакuumного исследования минералов. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968.
5. Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А., Самойлович Л.А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газожидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. - Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.
6. Долгов Ю.А., Серебренников А.И. Техника и результаты термобарических исследований температур по включениям растворов. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
7. Смит Ф. Физическая геохимия. М.: Недра, 1968.
8. Краткий справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1976.
9. Мязь Н.И., Симкиев Б.А. Условия термозвукового анализа на усовершенствованной установке. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968.
10. Малышев Б.И., Наумов В.Б., Попов Г.И. Определение температур образования минералов методом декрепитации на месторождении Замбарак. - Геохимия, 1964, № 4.
11. Фролов Н.А., Сапожников Р.М., Серегин В.Н. и др. Декрепитофоническая установка. А.с. № 303577. - Открытия, изобретения, промышл. обр., тов. знаки, 1971, № 6.

УДК 550.89-550.4

Л.Н. ХЕТЧИКОВ

ТЕМПЕРАТУРЫ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ

Включения, как микропорции минералообразующей среды, консервированные в вакуолях, - важнейший источник для получения информации о генезисе горных пород и минералов. Особенно важной оказалась возможность использования включений для определения температуры минералообразования, которая нередко является основным параметром, регулирующим характер минерализации и закономерности ее пространственного распределения. При этом наиболее широкое применение в термометрии минералов из многочисленных геологических объектов разного генезиса находит метод гомогенизации включений.

Основой метода является возможность консервирования в возникающих при кристаллизации минералов вакуолях микропорций

гомогенной материнской среды и дифференциации законсервированного вещества на несколько фаз при снижении температуры. Искусственное нагревание препаратов с включениями приводит сначала к изменению количества фаз и их соотношений, а в момент достижения определенной температуры, при которой происходила консервация вновь возникает исходная гомогенная фаза. Температура гомогенизации ($T_{\text{ГОМ}}$) принимается за минимальную температуру кристаллизации ($T_{\text{КР}}$). Однако было установлено, что для минералов, образованных в гидротермальных условиях, $T_{\text{КР}}$ не всегда согласуется с $T_{\text{ГОМ}}$ газовой-жидких включений и что между этими температурами могут быть значительные расхождения, обусловленные влиянием многих факторов, например давления, плотности, состава растворов и т.д. Экспериментально была определена степень влияния [13, 14] каждого из перечисленных выше факторов и величина поправок к температурам гомогенизации для получения истинных температур кристаллизации минералов.

В значительно меньшей степени изучены расплавные включения в минералах магматических пород, хотя в последние годы определение температур кристаллизации пород по температурам гомогенизации этих включений широко используется в геологической термометрии [5, 6, 9, 11, 15]. При этом считается, что температуры гомогенизации расплавных включений и температуры кристаллизации минералов близки между собой, и введение каких-либо поправок не требуется.

Изучение минералов магматических пород в различных регионах СССР показало, что встречаются случаи, когда генетически родственные расплавные включения отличаются постоянством температур гомогенизации или изменения ее величины можно объяснить колебаниями температур кристаллизации во времени и в пространстве.

Подобные включения обычно мало различаются между собой по морфологии и, как можно судить по их обычному петрографическому изучению, — по составу. В то же время нередки и другие случаи, когда температуры гомогенизации расплавных включений в одном и том же минерале резко различаются между собой и бывает трудно решить, какую из них принимать за температуру кристаллизации.

Эти включения различаются также по морфологии и, как можно предполагать уже при изучении препаратов под микроскопом, — по составу. Такие включения встречены нами в полевых шпатах из лапиллей известного Толбачинского извержения 1976 г., условия которого тщательно наблюдались и его продукты достаточно изучены [8, 10, 12], а также в полевых шпатах и оливине из основных пород, слагающих в эффузивах Камчатки ксенолиты, вынесенные, по предположениям геологов, из глубоких горизонтов земной коры. Наиболее часто в изученных минералах, особенно в полевых шпатах из лапиллей, встречаются двухфазовые затвердевшие включения, состоящие из газового пузырька и силикатного стекла.

Вместе с тем наблюдаются и многофазовые включения, в которых, кроме отмеченных выше двух фаз, присутствует в меняющемся количестве непрозрачное рудное вещество. Его выделения имеют в разрезе форму шестиугольных пластин, довольно кучно расположенных в вакуолях, и встречаются в виде неправильных по форме скоплений или образуют тонкодисперсную сыпь, сравнительно равномерно распределенную по стекловатой основной массе включений. По формам выделений и выявленным оптическим особенностям можно предполагать, что рудные фазы во включениях различаются по составу. Такое же заключение при микроскопическом изучении пластин можно сделать и по составу силикатной части включений, так как она представлена прозрачным раскристаллизованным силикатным стеклом или оно в разной степени раскристаллизовано и окрашено в бурые тона различных оттенков. Непостоянен и объем газового пузырька, составляющий в различных включениях 5-20% объема вакуолей. Температуры гомогенизации включений в зависимости от цвета, степени раскристаллизации их силикатной части и объема газового пузырька в одном и том же зерне минерала различаются более чем на 100°C (табл. 1). Проведенные качественные анализы с помощью микроанализатора "Камебак" (аналитик С.М. Сандомирская, условия анализа см. ниже) показали правильность предварительных выводов о различиях в составе как силикатной, так и рудной части включений (см. табл. 1). Можно предполагать, что в момент кристаллизации изученных минералов расплав не был гомогенным и во включениях консервировались отличающиеся по составу его фракции. Этим и определяются колебания $T_{ГОМ}$ включений.

Для выяснения возможности установления некоторых особенностей условий образования расплавных включений и пригодности их использования в минералогической термометрии было изучено большое количество минералов, синтезированных несколькими методами и в разных условиях. В одних случаях синтез осуществлялся методом спонтанной кристаллизации из расплавов, в других - наращиванием на затравку в раствор-расплаве. Минералы синтезировались чаще в изотермических условиях, а иногда методом температурного перепада. Среда, в которой проводился синтез, также была непостоянной. В большинстве опытов в системе отсутствовала вода при высоком содержании летучих компонентов, например фтора, бора и т.д., в последующих опытах синтез осуществлялся только в присутствии воды. Кроме того, проводились серии опытов, в которых минералы получались из шихты стехиометрического состава без минерализаторов, а также опыты, в которых в присутствии минерализаторов некоторые компоненты шихты брались в избытке по сравнению со стехиометрией.

Во всех синтезированных минералах включения изучались обычными методами в пластинках под микроскопом с определением температур гомогенизации, а затем эти исследования иногда дополнялись изучением состава включений химическим путем или

Таблица 1

Состав и температуры гомогенизации ($T_{\text{ГОМ}}$) включений в минералах магматических пород Камчатки

Характеристика образца	Состав включений		$T_{\text{ГОМ}}$, °C
	силикатная часть	рудная часть	
Полевой шпат из лапиллей Толбачинского вулкана	Si, Ca, Al, K, Na	Fe	1200-1250
	Si, Fe, Mg	Fe + Ti	1320-1340
Полевой шпат и оливин из ксенолитов глубинных пород	Fe, Si, Ti, Ca	Fe	1405-1410
	Si, Fe, Mg	Fe + Ti	1320-1340

количественным рентгеноспектральным анализом (аналитик С.М.Сандомирская) на микроанализаторе "Камебакс" французской фирмы "Самеса". Рентгеноспектральные анализы выполнялись в следующем режиме, напряжение 20 кВ, ток 10 нА - для основных элементов, 30 нА - для элементов примесей. Диаметр зонда 1-1,5 мкм. В качестве стандартов использовался набор синтетических соединений ZnS , Al_2O_3 , PbS , Cd_3 , GaO_{12} , $(IEr)_3Al_5O_{12}$ или химически чистые элементы Mo, Mn, Ni, Co и др. Для включений, качественный анализ которых подтверждал идентичность их состава и минерала-хозяина с известным химическим составом, эталоном служил сам минерал. Возможность использования эталона и анализируемого соединения в одной полировке снижало влияние качества полировки на точность количественного анализа. Усреднение интенсивности рентгеновского излучения проводилось по десяти точкам пробоотбора с экспозицией 10 сек. Относительные интенсивности пересчитывались на концентрацию по программе "Карат" на ЭВМ "ЕС-1022".

Ниже последовательно рассматриваются особенности условий синтеза минералов, температуры гомогенизации включений, а также приводятся результаты термометрического и химического изучения этих включений.

Минералы, в которых содержались расплавные включения, имеющие близкие значения температур гомогенизации и синтеза, были получены в двух сериях опытов. В первой из них Л.И. Поткиным - раствор-расплавным методом, отличающимся, как известно, тем, что шихта растворяется не в водном растворе, а в расплаве легколетучих солей, при определенном температурном перепаде были синтезированы кристаллы вольфраматов магния и кальция. Во всех кристаллах наблюдались трубчатые, напоминающие иногда тонкие и длинные капилляры, двухфазовые включения, состоящие из газо-

вого пузырька и стекла, состав которого почти идентичен составу материнской среды. Соотношения объемов газового пузырька и твердой фазы во включениях обычно сохраняются постоянными для данных условий синтеза и объем газа не превышает 10–15% объема вакуолей. В некоторых включениях, имеющих преимущественно форму капилляров, отмечалось по два–три газовых пузырька. Температуры гомогенизации всех изученных включений в вольфраматах кальция и магния удивительно точно соответствуют температурам роста кристаллов (табл. 2).

Во второй серии опытов минералы типа эвлитина $[\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3]$ и силленита $[\text{Bi}_2\text{GeO}_{20}]$, а также иттрий–алюминиевый гранат $(\text{YEr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и кристаллы состава $\text{K}_3\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ синтезировались Е.В. Полянским методом спонтанной кристаллизации в изотермических условиях, плавлением шихты сравнительно простого состава без добавок минерализаторов, со стехиометрическим соотношением отдельных компонентов.

Во всех минералах, синтезированных во второй серии опытов, обнаружены двухфазовые включения минералообразующих сред, состоящих из бурого или прозрачного стекла (90–85%) объема вакуолей) и газового пузырька. Несмотря на то, что температура гомогенизации этих включений близка температурам синтеза минерала–хозяина, состав твердой фазы в этих включениях не всегда постоянен. Если в силваните и в гранате количественным рентгеноспектральным анализом обнаружены только включения, аналогичные по составу минералу–хозяину, то в эвлитине встречаются включения, состав твердой фазы которых не отличим от состава самого минерала (содержание Bi_2O_3 в минерале – 74,61%, во включении – 74,85%, GeO_2 в минерале – 26,45%, во включении – 26,40%), и включения, которые отличаются от состава минерала–хозяина высоким содержанием висмута (Bi_2O_3 – 92,67%) при сравнительно небольшом количестве германия (GeO_2 – 7,59%). Изменение состава содержимого включений не оказывает влияния на значения замеренных температур гомогенизации включений в рассмотренных минералах. В минерале состава $\text{K}_3\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ состав стекла включений всегда отличается от состава минерала–хозяина. По содержанию молибдена минерал и твердая фаза включений в нем обычно близки между собой, но калия во включениях всегда больше (30–33%), чем в минерале (22–23%), а ниодима – значительно меньше (3–5%), чем в минерале. Во всех этих включениях температуры гомогенизации также соответствовали температурам синтеза (см. табл. 2).

Таким образом, особенности синтеза минералов с включениями, температуры гомогенизации которых почти не отличаются от температур их синтеза, заключаются в том, что кристаллизация как из раствора в расплаве, так и из расплава осуществлялась из шихты сравнительно простого состава, взятой, в соответствии со стехиометрией получаемого минерала в гомогенной среде, без явлений ликвации. Образовавшиеся в этих условиях расплавные включе-

Таблица 2

Температуры гомогенизации ($T_{\text{ГОМ}}$) включений в минералах, синтезированных в первой серии опытов

Минерал или его состав	Температура синтеза, °С	$T_{\text{ГОМ}}$, °С
Вольфрамат кальция	600-610	605-610
То же	450-460	450
Вольфрамат магния	690-700	690
Эвлитин	1040	1025-1030
Силленит	980	960
Гранат	2000	1500
	850	850

ния нередко идентичны по составу материнской среде и минералу-хозяину, реже встречаются включения, отличающиеся по содержанию отдельных компонентов от заключающего их минерала. В одних случаях это может быть объяснено изменением состава материнской среды во времени, в других - удовлетворительного объяснения пока не найдено.

Минералы, в которых встречены одновременно расплавленные включения с температурами гомогенизации, близкими и существенно отличающимися от температур синтеза, синтезированы в следующих сериях опытов.

Наибольшее количество данных по гомогенизации включений получено при изучении фторфлогопита и некоторых синтезированных вместе с ним минералов. Как известно, синтез фторфлогопита осуществляется при медленном охлаждении расплава, отвечающего по составу формуле минерала $[\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{F}_2]$ с добавками таких соединений, как K_2SiF_6 , MgFe_2 и др. [1, 2]. Максимальная температура, до которой производится нагревание расплава, достигает 1400°C . Как показали исследования [3, 4, 7], в процессе охлаждения слюдообразующего расплава может происходить его ликвация с образованием двух- и многофазной систем. Вместе со слюдой из расплава в небольшом количестве кристаллизуются форстерит двух генераций, шпинель, периклаз и другие минералы. При этом совершенно отчетливо выявляется, что раньше всех начинает кристаллизоваться форстерит I, затем шпинель и далее форстерит II с флогопитом.

В форстерите I и II, а также в шпинели встречены только двухфазовые затвердевшие включения, состоящие из силикатного стекла и газового пузырька, занимающего 15-20% объема вакуоли. Судя по количественному анализу, в составе стекла присутствуют компоненты шихты. Температуры гомогенизации этих включений мало

отличаются от максимальной температуры, до которой производился разогрев шихты (табл. 3).

В отличие от форстерита и шпинели, во фторфлогопите, кроме двухфазовых включений, встречаются многофазовые, количество твердых фаз в которых варьирует в широких пределах. Наиболее обычны включения, состоящие из двух твердых фаз, представленных прозрачным силикатным стеклом и сферическими обособлениями также прозрачного стекловатого вещества, но другого цвета. Состав твердых фаз включения, судя по показателям преломления, непостоянен. Так, показатель преломления силикатного стекла изменяется от 1,510 до $1,526 \pm 0,003$. Вещество сферических обособлений обычно имеет меньший, чем стекло а также меняющийся показатель преломления и непостоянную температуру плавления. По нескольким замерам установлено, что она колеблется от 1000 до 1290°C .

Многофазовые включения распространены обычно по плоскостям спайности слюды. Чаще они состоят из трех твердых фаз: а) бурого, зеленого, серого в проходящем свете силикатного стекла ($N = 1,510 - 1,521 \pm 0,003$, определение С.А. Смирновой), занимающего 70% объема включений, б) неправильных обособлений белого изотропного вещества, заключенных в стекле ($N = 1,360 - 1,371$). С.А. Смирновой удалось выделить это вещество в одном из включений, а затем оно было химически проанализировано; оказалось, что по составу оно отвечает формуле NaMgF_3 ; в) скоплений мелкокристаллических агрегатов фторфлогопита.

Из представленных выше материалов можно заключить, что состав включений, а вместе с тем и значения температуры гомогенизации могут определяться в одних случаях изменением состава материнского расплава во времени (ранние двухфазовые включения по граням кристаллов, а более поздние многофазовые — по плоскостям спайности), а в других — гетерогенностью расплава, часто наблюдающимися явлениями его ликвации на две и несколько фаз. И если температуры гомогенизации ранних включений несомненно соответствуют температурам синтеза фторфлогопита, то возможность кристаллизации этого минерала в условиях, отвечающих температурам гомогенизации многофазовых включений, вызывает сомнение. Вероятно, низкие значения температур гомогенизации таких включений объясняются тем, что в этих вакуолях консервирован не гомогенный расплав, а отдельные его составляющие, являющиеся продуктом ликвации. При этом чем больше в вакуоли будет законсервировано легко летучих фторидных соединений, тем ниже температуры гомогенизации таких включений.

Так же как и фторфлогопит, из сложных по составу расплавов в присутствии минерализаторов Е.В. Полянским была синтезирована шпинель (ZnAl_2O_4) и иттрий-алюминий-галлиевый гранат [$\text{I}_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$]; первая синтеризована в двух сериях опытов. Общими условиями для них были: присутствие в качестве минерализатора триоксида молибдена, вес которой был в несколько раз больше

Таблица 3

Температуры гомогенизации ($T_{\text{ГОМ}}$) включений во фторфлогопите и сингенетических с ним минералах

Минерал	Характеристика включений	$T_{\text{ГОМ}}$, °С
Форстерит I	Двухфазовые	1400-1420
Шпинель	То же	1380
Фторфлогопит	"	1300-1350
Форстерит II	"	1320
Фторфлогопит	Трехфазовые (две твердых фазы)	1240
То же	Многофазовые (три и более твердых фазы)	1050-1080
"	То же	950-980

веса шихты, и температура кристаллизации, понижающаяся от 1450 до 1250°С. Различия заключались в том, что в первой серии опытов содержание основных компонентов шихты соответствовало формуле минерала, а во второй - окись алюминия находилась в избытке по сравнению со стехиометрией. Иттрий-алюминий-галлиевый гранат синтезировался при понижении температуры от 1300 до 900°С из шихты, содержащей иттрия на 10% больше, чем требовалось по стехиометрии. Минерализаторы были представлены соединениями свинца и бора.

В шпинели из первой серии опытов были встречены обычные двухфазовые расплавные включения, не различающиеся по морфологии и другим признакам. Их температуры гомогенизации составляют 1250-1300°С. Рентгеноспектральный анализ показал, что по составу твердой фазы эти включения существенно различаются и могут быть подразделены на два типа. В первом из них состав включения и минерала-хозяина одинаков, а во втором твердая фаза представлена преимущественно молибденом с небольшим количеством примесей цинка и алюминия. В шпинели из второй серии опытов уже под микроскопом наблюдалось три вида включений: 1) Г+Тв (бурое стекло) с $T_{\text{ГОМ}} = 1200-1300$ С, 2) Г+Тв (бурое стекло и до 10% по объему кубической формы кристаллиты) с $T_{\text{ГОМ}} = 1400-1420$ С, 3) Г+Тв (кубической формы кристаллиты более 90% по объему и бурое стекло). Плавление твердой фазы включений третьего вида начинается при 1500°С.

По данным рентгеноспектрального анализа твердая фаза первого типа включений или не отличается по составу от шпинели, или представлена преимущественно молибденом. Второй тип включений отличается от первого присутствием выделений, сложенных окисью

алюминия с примесью цинка, а включения третьего типа почти полностью состоят из окиси алюминия.

В изученном гранате обнаружены только двухфазовые включения, состоящие, как можно видеть в пластинках под микроскопом, из силикатного стекла и газового пузырька. Температуры гомогенизации таких включений непостоянны. Большая часть изученных включений гомогенизировалась при температуре 1250–1260°C, однако встречаются также включения, температуры гомогенизации которых резко отличны (710–885°C). Рентгеноспектральным анализом по составу выделяются три типа включений: а) включения, аналогичные по составу гранату (они составляют основную массу всех включений), б) включения, в составе которых преобладает иттрий (до 55%) и свинец (до 8%), в) редкие включения, состоящие, по данным качественного анализа, в основном из свинца.

Таким образом, на примере кристаллов шпинели и граната можно убедиться в том, что при определенных условиях синтеза в минералах могут образоваться включения, температуры гомогенизации которых резко отличаются от температур синтеза. Одним из этих условий является присутствие в расплаве некоторых компонентов в избытке по сравнению со стехиометрией, например минерализаторов или тугоплавких соединений. Последние даже при первичной гомогенности расплава могут при понижении температуры кристаллизоваться раньше основного минерала, а затем уже консервироваться в нем в виде включений вместе с микропорциями главной массы расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения включений в минералах, синтезированных из расплавов в известных условиях, показывают, что температуры гомогенизации этих включений не всегда соответствуют температурам роста. Выполненные исследования показали, что температуры гомогенизации расплавных включений очень хорошо отвечают температурам роста в случаях синтеза из расплавов сравнительно простого состава или в раствор-расплавах в гомогенной среде. При этом чаще образуются включения, близкие по составу твердой фазы заключающему их минералу, а иногда в вакуолях консервируются капли расплава меняющегося состава. Однако, несмотря на количественные изменения входящих в твердую фазу включений компонентов, температуры гомогенизации и синтеза в этих случаях всегда близки между собой.

При синтезе же кристаллов из расплавов сложного состава, при избытке отдельных компонентов по сравнению со стехиометрией, наряду с включениями, температуры гомогенизации которых соответствуют температурам роста, могут образовываться включения, характеризующиеся отличающимися значениями температур гомогенизации. В этих случаях включения характеризуются непостоянством состава, но различать их при обычных микроскопических

исследованиях нередко не удается. В то же время преобладание во включениях тугоплавких компонентов может привести к значительному увеличению температур гомогенизации по сравнению с условиями роста и наоборот — избыток легкоплавких веществ обуславливает понижение температур гомогенизации. Захват разных по составу микропорций расплавов может происходить, вероятно, в случае отсутствия гомогенности среды, например в условиях ликвации. Как показывают экспериментальные исследования, явления ликвации в расплавах наблюдаются довольно часто. Следовательно, для уверенного использования расплавных включений при геологической термометрии необходимо получение статистических, а не случайных замеров температур гомогенизации, и при наличии включений с разными значениями этой величины следует изучить состав твердой фазы включений. И только по включениям, близким по составу минералу-хозяину, можно получить достоверные данные по температурам минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин И.Н. Некоторые условия регулирования процесса кристаллизации слюды. — Тр. ВНИИАП, 1960, 4, вып. 2.
2. Аникин И.Н., Копырин Ю.В., Кочеткова Е.Е. Получение синтетической слюды и ее свойства. — В кн.: Силикаты и окислы в химии высоких температур, М.: 1963.
3. Аникин И.Н., Ишбулатов Р.А. Наблюдение ликвации в некоторых фторсиликатных расплавах. — В кн.: Труды II Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов, М., 1970.
4. Аников И.Н., Ишбулатов Р.А. Кристаллизация фторслюды из растворов в расплавах фторидов. — Докл. АН СССР, 1973, 212, № 4.
5. Бакуменко И.Т., Базарова Т.Б., Панина Л.И. и др. Включения силикатных и несиликатных расплавов в минералах. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии, М.: Наука, 1978.
6. Банщикова И.В., Кравченко С.М., Манчурянец Б.О. Условия кристаллизации экстрезивных андезитов вулкана Менделеева. В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во Ростов. ун-та, 1973.
7. Бобров-Сергеев А.А., Аникин И.Н. О ликвационных явлениях во фторсодержащих силикатных расплавах. — В кн.: Труды VIII Всесоюз. совещ. по экспериментальной и петрологической минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
8. Волынец О.Н., Флеров Г.Б., Хренов А.П., Ермаков В.А. Петрология вулканических пород трещинного Толбачинского извержения 1975 г. — Докл. АН СССР, 1976, 228, № 6.
9. Ермаков В.А., Долгов Ю.А. Перспективы приложения минералогической термобарометрии к решению петрологических проблем. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 5.
10. Ковалев Г.Н., Кутыев Ф.Ш. Оценка температурных условий в мощных пеплово-газовых струях Толбачинского извержения 1975 г. (Камчатка) по структурам вулканических бомб. — Докл. АН СССР, 1977, 237, № 5.
11. Соболев В.С., Костюк В.П., Базарова Т.Ю., Базаров Л.Ш. Включения расплавов в фенокристаллах нефелиновых базальтов. — ДАН СССР, 1967, 173, № 2.

12. Титаева Н.А., Ермаков В.А., Зозуля Т.А., Ставров О.Д. Геохимические особенности продуктов трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. ДАН СССР, 1977, 235, № 3.
13. Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А., Самойлович Л.А. Зависимость поправок к температурам гомогенизации и взрывания газовой-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. – Геол. рудн. месторожд., 1968, X, № 3.
14. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. Экспериментальные данные о P - F - T - X соотношениях в водных и газоводно-солевых системах. – В кн.: Труды IX Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 1973.
15. Швадус М.И. Состав раскристаллизованных включений и условия становления гранитов. – В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.

УДК 550.4

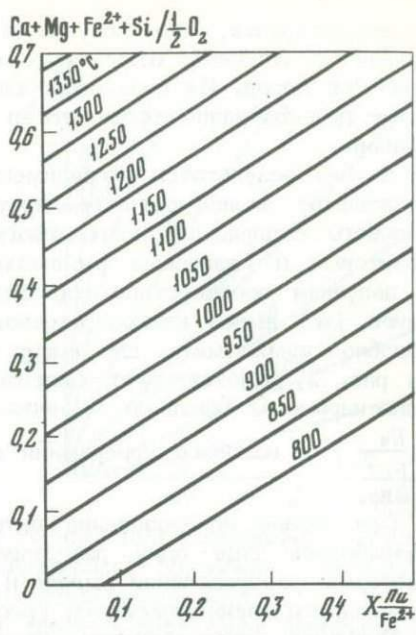
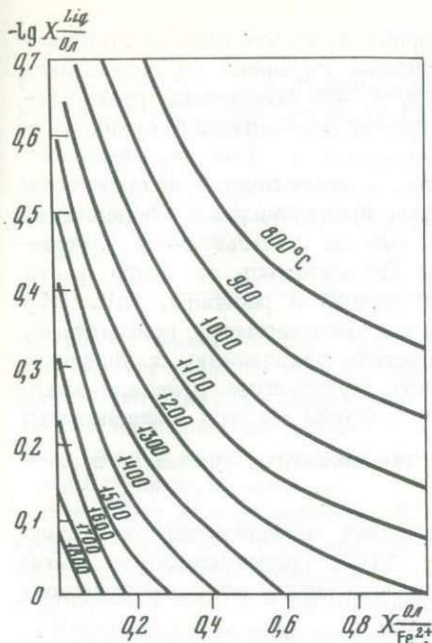
С.В. СОКОЛОВ

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД (НА ПРИМЕРЕ УЛЬТРАМАФИТОВ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОЙ ФОРМАЦИИ)

Экспериментально установленное соответствие температур кристаллизации минералов температурам гомогенизации законсервированных в них включений расплавов [2, 15, 18] позволяет рассматривать метод гомогенизации в применении к раскристаллизованным и стекловатым магматогеенным включениям как наиболее точный в минералогической термометрии.

Однако для получения термометрической информации о магматических процессах с помощью метода гомогенизации требуется специальная аппаратура, в частности высокотемпературные термокамеры с водяным охлаждением объективов микроскопа, а в ряде случаев (например, при работе с оливином) создание в рабочем объеме термокамеры инертной атмосферы. Кроме того, методические трудности, возникающие при экспериментах с включениями расплавленного типа, трудоемкость самих экспериментов и довольно низкая производительность препятствуют получению объективных термометрических данных в достаточном количестве. Поэтому возникает необходимость привлечения для оценки температурного параметра магматогеенного минералообразования других, менее трудоемких, но одновременно надежных и точных методов.

В последнее время разработана группа минералогических термометров, которые пока еще не достаточно зарекомендовали себя и требуют проверки в первую очередь методом гомогенизации. В настоящей статье рассмотрена возможность использования



Р и с. 1. Зависимость температуры кристаллизации оливина от его железистости ($X_{Fe^{2+}}^{Oл}$) и условной мольной доли потенциального оливина в расплаве ($-lg X_{Oл}^{Liq}$), по В.И. Ваганову

Р и с. 2. Зависимость температуры кристаллизации клинопироксена от его железистости ($X_{Fe^{2+}}^{Пл}$) и валового содержания потенциального пироксена в расплаве $(Ca+Mg+Fe^{2+}+Si)/1/2_2$, по В.И. Ваганову

диаграмм-геотермометров, основанных на соотношении химического состава пород и породообразующих оливинов и клинопироксенов [4, 5].

Оливиновый геотермометр [5] базируется на экспериментальных данных по равновесию оливина с ультраосновными и основными расплавами в широком интервале составов. Термодинамический обсчет результатов экспериментов выявил функциональную связь температуры с железистостью реально существующего в породе оливина ($X_{Fe^{2+}}^{Oл}$) и его условной мольной долей в расплаве ($-lg X_{Oл}^{Liq}$), которая выражается через отношение числа атомов, способных образовать оливин, к сумме атомов всех элементов в расплаве (рис. 1). Обе величины рассчитываются по результатам химического анализа минерала и породы, поскольку состав расплава принимается равным составу породы. В отношении главных петрогенных элементов, за исключением, пожалуй, концентрирующихся

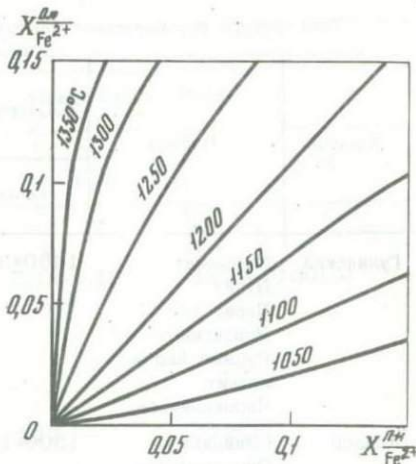
в летучих фазах, такое допущение правомерно, что находит подтверждение в близости химического состава глубинных и излившихся аналогов пород. Из сказанного следует, что оливиновый геотермометр целесообразно применять в случае относительно сухих расплавов.

Анализ результатов экспериментов с синтетическими системами показывает зависимость температуры кристаллизации диопсида от валового содержания диопсидового минала в силикатных ультрабазитовых и базитовых расплавах. Отталкиваясь от этого факта и допуская соответствие составов породы и расплава, В.И. Ваганов [4] вывел клинопироксеновый геотермометр, применимый, подобно оливиновому, для сухих систем. Диаграмма, приведенная на рис. 2, демонстрирует зависимость температуры кристаллизации клинопироксена близкого к диопсиду состава от его железистости $\left(\frac{X_{Fe^{2+}}}{Fe^{2+}}\right)$ и валового содержания потенциального пироксена в расплаве.

Совместное использование выявленных зависимостей позволило разработать еще одну диаграмму [10], представляющую собой изотермы распределения магния и железа между сосуществующими оливинами и клинопироксенами (рис. 3).

Проверка достоверности оливинового, клинопироксенового и оливин-пироксенового геотермометров выполнялась путем сравнения их показаний с температурами гомогенизации включений на примере ультрамафических пород, слагающих массивы платформенной щелочно-ультраосновной с карбонатами формации. Выбор геологического объекта исследования был обусловлен следующими причинами. Все три упомянутые диаграммы рекомендуется применять к существенно магниальным эффузивным или гипабиссальным породам ультраосновного или основного состава и к магниальным разновидностям породообразующих оливинов и клинопироксенов. Именно таким условиям и соответствуют хорошо изученные массивы Гулинский (Полярная Сибирь), Ковдор, Африканда, Вуориярви, Турий мыс (Кольский полуостров). Геолого-петрографические данные говорят о формировании перечисленных массивов в субвулканических или малоглубинных условиях и о широком участии в их строении разновозрастных пород оливинового (форстеритового), пироксенового (существенно диопсидового) и оливин-пироксенового состава. По всем этим образованиям и слагающим их минералам имеется большое число химических анализов, часть геохимического материала была получена нами специально для настоящей работы. Следует сказать, что возможность оценивать температуры формирования оливин-пироксеновых ассоциаций появляется только в случае парагенности оливина и клинопироксена. В перидотитах Гулинского массива — типичных магматических образованиях — равновесное сосуществование этих минералов не вызывает сомнения. В пределах массивов Кольского полуострова встречаются как пироксеновые оливиниты, так

Р и с. 3. Изотермы распределения железа между сосуществующими оливинами $\left(X \frac{O_L}{Fe^{2+}}\right)$ и клинопироксенами $\left(X \frac{Pi}{Fe^{2+}}\right)$, по В.И. Ваганову



и оливин-пироксеновые породы, соответствующие по составу перидотитам. В них при микроскопических наблюдениях установлено, что оливин начал кристаллизоваться первым, а затем выделялся совместно с клинопироксеном без явлений коррозий и замещения. Равновесные соотношения между главными породообразующими минералами позволили применить к названным породам оливин-пироксеновый термометр.

Немаловажным фактором также явилось постоянное присутствие в исследованных минералах первичных магматогенных включений, поскольку наш методический подход предопределял использование для сравнения в качестве эталонных температуры их гомогенизации. Эти температуры были заимствованы из литературных источников и замерены автором в оливинах и пироксенах идентичных образований, а в ряде случаев непосредственно в тех же образцах, которые анализировались для получения температур расчетным путем.

По диаграмме рис. 1 были определены с точностью $\pm 50^\circ\text{C}$ температуры для оливинов из меймечитов, дунитов, оливинитов, перидотитов и оливин-пироксеновых пород (см. таблицу). Температуры кристаллизации оливина вкрапленников из меймечитов ($1480-1420^\circ\text{C}$), установленные по 7 анализам оливина и средним данным из 21 анализа меймечита [6, 9], совпадают с замеренными ($1450 \pm 30^\circ\text{C}$) по включениям расплавов [16]. Сходная температура ($1425 \pm 25^\circ\text{C}$) получена при полном плавлении образца меймечита Гулинского массива [1]. В этих экспериментах мезостазис породы начал плавиться выше $1125 \pm 25^\circ\text{C}$, что не противоречит температурам гомогенизации включений ($1230-1170^\circ\text{C}$) в пироксеновых микролитах основной массы меймечитов [16]. Сказанное подтверждается кристаллизацией клинопироксена после оливина при снижении температуры ниже 1300°C в экспериментах с меймечитовым расплавом [7].

Температуры, близкие к установленным выше температурам образования оливина меймечитов, получены на основании диаграммы (см. рис. 1) по оливинам Гулинских дунитов ($1450-1380^\circ\text{C}$), согласно анализам автора, Л.С. Егорова и других [8], Ю.Р. Васильева и В.В. Золотухина [6]. Для оливинитов Ковдорского массива по

Температура формирования ультрамафитов

Массив	Порода	Температура гомогенизации, °С		оливиновый	
		Оливин	Пироксен	$X \frac{O_l}{Fe^{2+}}$	
Гулинский	Меймечит	1450±30	1230-1170	0,08-0,12	
	Дунит			0,09-0,16	
	Перидотит			1230-1100	
	Пироксенит				
	Рудный пироксенит				
	Пироксеновая				
Ковдор	Оливинит	1300-1220	1230-1165	0,07-0,13	
	Оливин-пироксеновая			0,11-0,15	
	Пироксенит			1210-1130	
	Рудный пироксенит				
	Щелочной пироксенит				
	Пироксеновая				
Африканда	Рудный оливинит	1255-1210	1245-1160	0,12-0,15	
	Оливин-пироксеновая			0,13-0,16	
	Пироксенит				
	Рудный пироксенит				
	Щелочной пироксенит				
	Пироксеновая				
Вуояриярви	Пироксенит		1180-1140		
Турий мыс	Пироксенит				

Примечание. Железистость оливина - $X \frac{O_l}{Fe^{2+}}$, пироксена - $X \frac{Pi}{Fe^{2+}}$; распределение Ni между сосуществующими оливином и пироксеном Ni^{O_l}/Ni^{Pi} ; вычисленные значения температур - T (в скобках указано число определений).

нашим аналитическим данным расчетным путем получена температура 1390-1300°C. Более низкие температуры (1310-1270°C) получены при расчетах, выполненных для рудной разновидности оливинита массива Африканда с использованием аналитических данных автора и Б.М. Кушетского [13]. В этой связи отметим, что в упоминавшихся экспериментах Ю.С. Геншафта с сотрудниками [7] оливин в ассоциации с рудной фазой кристаллизовался при более низких температурах, чем чисто оливиновые выплавки.

В оливине из оливинитов Ковдорского массива раскристаллизованные включения гомогенизировались в интервале 1300-

Минералогический геотермометр

оливиновый	оливин-пироксеновый			
	T, °С	$X \frac{O_l}{Fe^{2+}}$	$X \frac{Pi}{Fe^{2+}}$	T, °С
1480-1420(7)				
1450-1380(3)				
1400-1340(4)	0,14-0,16	0,12-0,15		1225-1180(4)
1390-1300(5)				
1330-1275(3)	0,15	0,12		1220(1)
1310-1270(3)				
1300-1260(3)	0,13-0,15	0,10-0,15		1230-1180(4)

1220°C. Из практики микротермометрического метода известно, что в воздушной атмосфере при температуре, приближающейся к 900-1000°C, оливин окисляется и темнеет, препятствуя фиксации момента гомогенизации включений. Поэтому в наших опытах были использованы полые графитовые вкладыши, в центральное отверстие которых помещался препарат с исследуемыми включениями. При высокой температуре графит реагировал с кислородом воздуха, создавая в рабочем объеме термокамеры защитную углекислотную среду. Такой методический прием позволил довести до полной гомогенизации расплавленные включения в оливине.

Окончание таблицы

Массив	Порода	Минералогический геотермометр			
		пироксеновый		никелевый	
		$X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Pn}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{Ni}^{\text{Ol}}}{\text{Ni}^{\text{Pn}}}$	$T, ^\circ\text{C}$
Гулинский	Меймечит				
	Дунит				
	Перидотит			3,6-2,6	1060-
	Пироксенит	0,11-0,18	1230-1190(9)		980(4)
	Рудный пироксенит	0,08-0,21	1250-1200(4)		
	Пироксеновая	0,09-0,20	1250-1190(2)		
Ковдор	Оливинит				
	Оливин-пироксеновая			3,4	1040(1)
	Пироксенит	0,10-0,22	1260-1200(6)		
	Рудный пироксенит	0,13	1210(1)		
	Щелочной пироксенит	0,09-0,20	1210-1170(5)		
	Пироксеновая	0,08-0,10	1260-1250(3)		
Африканда	Рудный оливинит				
	Оливин-пироксеновая			3,6-3,2	1060-
	Пироксенит	0,11-0,28	1260-1190(8)		1030(3)
	Рудный пироксенит	0,14-0,22	1175-1140(3)		
	Щелочной пироксенит	0,20	1180(1)		
	Пироксеновая	0,09-0,15	1230-1200(5)		
Вуориярви	Пироксенит	0,09-0,11	1260-1220(4)		
Турий мыс	Пироксенит	0,12-0,21	1225-1175(2)		

Различие между температурами гомогенизации (1300-1220 °C) и температурами, рассчитанными по оливиновому термометру (1390-1300 °C), для Ковдорского оливинита объясняется, по-видимому, следующей причиной. Среди твердых фаз, выполняющих полости включений в оливините, обнаружены чешуйки флогопита, присутствие которых говорит о некоторой водонасыщенности ультраосновной магмы. Подобные магмы будут характеризоваться пониженными относительно сухих расплавов температурами кристаллизации. Поскольку кристаллизующийся оливинит почти не удерживает летучих (о чем свидетельствуют результаты химического анализа), то допущение об идентичности состава породы составу исходного расплава должно привести в данном конкретном случае к завышению температур кристаллизации при оценке их по оливиновой диаграмме по сравнению с реальными температурами, установленными методом гомогенизации.

Оценка температурного интервала формирования перидотитов и оливин-пироксеновых пород производилась различными методами (см. таблицу). По оливиновой диаграмме получены температуры минералообразования, соответствующие начальным этапам кристаллизации породы, когда первым выделяется оливин. Поэтому они оказались выше установленных на основании других термометров. Наибольшее завышение приходится на биотитовый перидотит Гулинского массива и обусловлено причиной, рассмотренной на примере оливинита массива Ковдор. Температурный интервал совместной кристаллизации оливина и клинопироксена охарактеризован данными оливин-пироксенового термометра, в котором, помимо авторских, использованы анализы пар минералов из работы [6]. Полученные цифры хорошо совпадают с температурами гомогенизации расплавных включений в пироксенах, сосуществующих с оливинами (в табл. для Гулинского перидотита приведены замеры В.П. Костюка и Л.И. Паниной [12]). Обращает на себя внимание тот факт, что температуры, полученные двумя независимыми методами для оливин-пироксеновых ассоциаций, оказались близкими во всех трех массивах.

Для тех же образцов из пород оливин-пироксенового состава значения температуры формирования оценивались с помощью никелевого термометра [20], основанного на зависимости от температуры коэффициента распределения никеля между оливином и клинопироксеном ($K = \text{Ni}^{Ol} / \text{Ni}^{Pl}$) из толеитового базальта. При выводе термометра содержание никеля определялось в закаленных образцах лавы, тем самым исключалась диффузия компонентов между кристаллизующимися фазами. Именно поэтому никелевая диаграмма [20] показала хорошее совпадение с непосредственно замеренными температурами лавового излияния. Однако в условиях глубинного петрогенеза подобное "замораживание" состава выделившихся фаз невозможно, так как в области субсолидуса, видимо, будет происходить перераспределение никеля между сосуществующими минералами, приспособляющимися к снижающейся температуре. Следовательно, рассматриваемый геотермометр должен давать, за исключением эффузивных образований, минимальные температуры минералообразования, фиксирующие момент прекращения перераспределения никеля между равновесными оливинами и клинопироксенами. Сказанное подтверждается данными таблицы на образцах из массивов Гулинский, Ковдор и Африканда. При использовании никелевого термометра необходимо также иметь в виду, что неизвестно влияние общего давления, парциального давления воды, фугитивности кислорода и колебаний химического состава как системы в целом, так и самих минералов на коэффициент распределения никеля между ними.

С целью выяснения возможности применения пироксенового геотермометра было проведено сравнение температур гомогенизации раскристаллизованных включений расплавов в клинопироксенах из

пироксенитов массивов Ковдор и Вуориярви, а также из крупнозернистой пироксеновой породы массива Африканда с показаниями пироксеновой диаграммы. Как видно из таблицы, значения температуры, полученные по термометру В.И. Ваганова [4], равны или несколько превышают температуры гомогенизации. Основываясь на этом, мы оценили температуры образования других разновидностей пород пироксенового состава, встреченных на изучавшихся массивах, используя, помимо наших, анализы пород и минералов других исследователей [3, 6, 8, 11, 14, 17, 19]. В результате установлены практически единые температурные интервалы кристаллизации как магматических пироксенитов, включая нормальные, рудные и щелочные разновидности ($1260-1130^{\circ}\text{C}$), так и крупнозернистых пироксеновых пород ($1260-1160^{\circ}\text{C}$), рассматриваемых некоторыми исследователями в качестве метасоматических образований. Лишь для рудных пироксенитов массива Африканда получены несколько заниженные значения относительно нормальных разновидностей — эти температуры, снятые с пироксеновой диаграммы, нуждаются в проверке методом гомогенизации. Таким образом, подобно перидотитам и оливин-пироксеновым породам, пироксениты и пироксеновые породы, входящие в состав щелочно-ультраосновных массивов Полярной Сибири и Кольского полуострова, имеют близкий температурный режим формирования.

ВЫВОДЫ

На примере ультрамафитов из ультраосновных-щелочных с карбонатитами комплексов проведено методическое исследование по сопоставлению температур минералообразования, замеренных независимыми способами: экспериментальным методом гомогенизации и расчетными методами, основанными на сопоставлении химического состава пород и слагающих их оливинов и клинопироксенов.

Получение для разновозрастных пород различного минерального состава температур, реальных для гипербазитового этапа формирования массивов указанного типа и подкрепленных хорошей сходимостью с температурами гомогенизации (см. таблицу), доказывает правомерность использования в целях термометрии (с учетом отмеченных ограничений) оливинового, оливин-пироксенового и пироксенового геотермометров В.И. Ваганова [4, 5, 10].

Применение никелевой диаграммы [20] для определения температур сокристаллизации оливина и клинопироксена в условиях глубинного петрогенеза, видимо, неправомерно. Для окончательного выявления достоверности и области использования никелевого геотермометра необходимо провести проверку на широком круге других геологических объектов.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что совместное выделение оливинов и пироксенов перидотитов (оливин-пироксеновых пород), кристаллизация основной микролитовой массы

мэймечитов, а также пород пироксенового состава происходили на различных массивах Полярной Сибири и Кольского полуострова практически в одном температурном диапазоне (1260–1100°C).

Присутствие первичных раскристаллизованных включений в породообразующих пироксенах изученных оливин–пироксеновых и пироксеновых пород из массивов Кольского региона в сочетании с установленными разными методами вероятными температурами образования (1330–1165°C и 1260–1160°C соответственно) свидетельствует об их магматогенной природе и заставляет относить к перидотитам и пироксенитам. Этот вывод не исключает присутствия среди пород такого состава в пределах щелочно–ультраосновных массивов разновидностей метасоматического генезиса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базилевский А.Т., Уханов А.В. Температуры плавления гипербазитов и температуры кристаллизации гипербазитовых расплавов. – Геохимия, 1967, № 12.
2. Бакуменко И.Т., Коляго С.С., Соболев В.С. Проблема интерпретации термометрических исследований стекловатых включений в минералах и первые результаты проверки на искусственных включениях. ДАН СССР, 1967, 175, № 5.
3. Бородин Л.С. К петрографии и генезису массива Вуориярви. – Тр. ИМГРЭ, 1962, вып. 9.
4. Ваганов В.И. Методы определения температур кристаллизации клинопироксенов в основных и ультраосновных породах. – В кн.: Вопросы геологии, геохимии и геофизики при поисках месторождений полезных ископаемых и инженерно–геологических изысканиях. М.: Изд–во МГУ, 1974.
5. Ваганов В.И., Кузнецов И.Е. Определение температур кристаллизации оливина ультраосновных и основных пород. – В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976.
6. Васильев Ю.Р., Золотухин В.В. Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. Новосибирск: Наука, 1975.
7. Геншафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Превращение мэймечита при высоких давлениях и температурах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, № 12.
8. Егоров Л.С., Гольдбург Т.Л., Шихорина К.М. Геология и петрография магматических пород Гулинской интрузии. – Тр. НИИГА, 1961, 122.
9. Егоров Л.С., Сурина Н.П. Мэймечиты севера Сибири (геолого–петрографические особенности и взаимоотношения с Гулинской интрузией ультраосновных–щелочных пород и карбонитов). – В кн.: Апатитность севера Сибири. Л.: НИИГА, 1976.
10. Каминский Ф.В., Ваганов В.И. Петрологические предпосылки алмазности альпинотипных ультрабазитов. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6.

11. Козырев Л.В., Филатова Р.А. Пироксены интрузивных комплексов пород массива Вуориярви. - В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, 1979, т. 9.
12. Костюк В.П., Панина Л.И. О температурных условиях кристаллизации щелочных пород Гулинской интрузии. - ДАН СССР, 1970, 194, № 4.
13. Куплетский Б.М. Химико-петрографическая характеристика пироксенитов интрузии Африканда на Кольском полуострове. - Тр. ИГН АН СССР, 1938, вып. 2, № 1.
14. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонитов Кольского полуострова и северной Карелии. М.: Недра, 1965.
15. Романчев Б.П., Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Экспериментальное изучение включений ликвационного типа в минералах. - Геохимия, 1972, № 10.
16. Соболев В.С., Панина Л.И., Чепуров А.И. О температурах кристаллизации минералов в меймечитах по результатам гомогенизации расплавных включений. - ДАН СССР, 1972, 205, № 1.
17. Терновой В.И., Афанасьев Б.В., Сулимов Б.И. Геология и разведка Ковдорского вермикулито-флогопитового месторождения. Л.: Недра, 1969.
18. Хетчиков Л.Н. Включения минералообразующей среды в кристаллах, выращенных в различных условиях. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6.
19. Эпштейн Е.М., Аникиева Л.И., Михайлова А.Ф. Метасоматические породы и флогопитоносность Гулинской интрузии. - Тр. НИИГА, 1961, 122.
20. Nakli T.A., Wright T.L. The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, 31, N 5.

УДК 550.84

В.Б. НАУМОВ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ

Знание концентрации летучих компонентов в магматических расплавах имеет несомненно большое значение как для петрологии, так и для теории гидротермального рудообразования. Одним из главных летучих компонентов является вода и углекислота. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по растворимости этих летучих компонентов в магматических расплавах различного состава, свидетельствующий о значительных изменениях растворимости в зависимости от давления летучего компонента и температуры. Однако сведения о реальных концентрациях летучих компонентов в природных магматических системах практически отсутствуют. В связи с этим заслуживают внимания исследования микровключений минералообразующих сред, захваченных

при кристаллизации минералов и сохранных в законсервированном виде до настоящих дней. В представленной статье дается описание методов определения концентрации летучих компонентов в магматических расплавах путем изучения включений в минералах.

Прежде всего следует остановиться на исследованиях Ф.Г. Рейфа раскристаллизованных расплавных включений в кварце биотитовых гранитов Центральной Бурятии [10, 11]. Во включениях кристаллические фазы занимают 80–95% объема и представлены бесцветным слюдястым минералом и кварцем. Газовая фаза обычно обособлена в один или несколько пузырьков, иногда выполняет угловатое пространство между чешуйками слюды. Объем газовой фазы пропорционален размеру включений. Слюда, судя по оптическим свойствам, представлена богатой кремнеземом разностью мусковита.

Объемное соотношение газ : мусковит : кварц в большинстве включений близко к 10:41:49. Весовое содержание мусковита и кварца в объеме вакуоли почти одинаково – 48 и 52 вес.% соответственно. Учитывая содержание воды в мусковите (обычно не более 5 вес.%), Ф.Г. Рейф рассчитал концентрацию воды в гранитном расплаве, которая составила 2,4 вес.%.

Подобного типа включения обнаружены также М.И. Швадусом в породообразующем кварце фтор-редкометалльных гранитоидов Западного Забайкалья [14]. Аналогичным образом было подсчитано весовое содержание мусковита во включениях, которое составило 53 вес.%, откуда следует, что концентрация воды в расплаве при кристаллизации кварца составляла около 3 вес.%.

В последние годы при изучении первичных раскристаллизованных включений магматических расплавов в кварце, флюорите и топазе из различных гранитоидных массивов нам удалось обнаружить в них самостоятельную высокоплотную фазу воды. Такого же типа включения в кварце камерных пегматитов и вмещающих их гранитов Казахстана и Восточного Забайкалья исследованы одновременно с нами И.Т. Бакуменко и О.Н. Косухиным [1, 3]. Жидкую водную фазу в раскристаллизованных включениях в кварце гранитоидов Джидинского рудного поля (Западное Забайкалье) установил также Ф.Г. Рейф [12]. По-видимому, при дальнейшем изучении первичных раскристаллизованных включений количество таких наблюдений будет значительно увеличиваться. Поскольку в этих случаях представляется возможность определения концентрации воды в магматическом расплаве в момент кристаллизации исследуемого минерала, следует подробнее рассмотреть методику этого определения.

Для расчета концентрации летучего компонента, обособившегося во включении в собственную флюидную фазу, необходимо знать массу этого флюида (обозначим ее $M_{фл}$) и массу остальных компонентов ($M_{Сил}$), преобладающих из которых будут силикатные компоненты (в случае расплавов кислого состава – кварц, полевые шпаты, слюды и другие; в случае расплавов основного состава – оливин,

пироксены, плагиоклазы и др.). Общая масса расплава (M_p) во включении равна

$$M_p = M_{\Phi_l} + M_{C_{ил}}$$

Поскольку масса расплава составляет 100 вес.%, то масса флюида (X , вес.%) будет равна

$$X = \frac{M_{\Phi_l}}{M_p} \cdot 100, \quad \text{или} \quad X = \frac{M_{\Phi_l}}{M_{\Phi_l} + M_{C_{ил}}} \cdot 100.$$

Масса флюидного комплекса есть произведение объема флюида (V_{Φ_l}) на его плотность (d_{Φ_l}), т.е.

$$M_{\Phi_l} = V_{\Phi_l} d_{\Phi_l}.$$

Соответственно

$$M_{C_{ил}} = V_{C_{ил}} d_{C_{ил}}.$$

Принимая объем включения за 100%, получаем

$$V_{C_{ил}} = 100 - V_{\Phi_l}.$$

Плотность силикатных составляющих включений измерена с высокой степенью точности как для отдельных минералов, так и для пород разного состава. По данным "Справочника физических констант горных пород" [13], плотность гранита (с точностью до первого знака после запятой) равна 2,7 г/см³, гранодиорита - 2,8 г/см³, диорита - 2,8 г/см³, габбро - 3,0 г/см³. Таким образом, остаются только два неизвестных - объем и плотность флюидной фазы.

Главная трудность в определении объема флюидной фазы заключается в том, что при визуальных наблюдениях под микроскопом раскристаллизованных включений отчетливо видна только газовая фаза (в виде газового пузырька) в отличие от жидкой фазы, выполняющей интерстиции между твердыми фазами. Лишь при нагревании этих включений в термокамере фиксируется постепенное уменьшение объема газового пузырька с его исчезновением при определенной (для каждого образца) температуре - температуре частичной гомогенизации, что свидетельствует о существовании и жидкой фазы. Температуры частичной гомогенизации флюидной фазы в раскристаллизованных включениях, по нашим и литературным данным, лежат в интервале 180-400°C. При охлаждении включений на 10-30°C ниже температуры частичной гомогенизации наступает гетерогенизация флюидной фазы, отчетливо фиксируемая по мгновенному появлению одного или нескольких газовых пузырьков. При дальнейшем охлаждении объем газовой фазы увеличивается до первоначального размера, в случае появления нескольких пузырьков через некоторое время (от нескольких секунд до нескольких минут) остается лишь один пузырек.

Опыты по установлению температуры частичной гомогенизации флюидной составляющей раскристаллизованных включений дают,

во-первых, необходимые сведения о ее плотности и, во-вторых, позволяют точно определить ее объем.

Сведения о зависимости плотности водных растворов данной концентрации от температуры имеются в ряде работ [4, 5]. Для точного определения плотности необходимо, конечно, точно знать состав и концентрацию раствора. Однако имеющиеся к настоящему времени криометрические исследования жидкой фазы в раскристаллизованных включениях, полученные нами и Ф.Г. Рейфом [12], свидетельствуют о ее низкой концентрации, не более 5 вес.% в пересчете на NaCl-эквивалент. Поэтому в первом приближении можно вполне воспользоваться зависимостью плотности от температуры для раствора хлористого натрия с концентрацией 5 вес.%, приведенной в указанных выше работах.

Г.Г. Леммлейном и П.В. Клевцовым [4] показано, что плотность флюида ($\alpha_{\Phi л}$) можно рассчитать по формуле

$$\alpha_{\Phi л} = F \alpha_{ж},$$

где $\alpha_{ж}$ — плотность жидкой фазы при комнатной температуре, а F — степень заполнения системы при той же температуре, т.е. отношение объема жидкой фазы ко всему объему флюидной фазы. Плотность газовой фазы водного раствора при комнатной температуре столь мала, что ею можно пренебречь, поскольку она оказывает влияние лишь на четвертый знак после запятой. Расчет плотности флюидной фазы целесообразно вести с точностью до второго знака после запятой. При 20°C плотности растворов хлористого натрия с концентрацией 1, 2, 3, 4 и 5 вес.% равны соответственно 1,005, 1,013, 1,020, 1,027 и 1,034 г/см³. Отсюда при степени заполнения, например, $F=0,85$ плотность флюида для 5%-ного раствора будет равна 0,88 г/см³.

Для определения объема флюидной фазы ($V_{\Phi л}$) можно воспользоваться результатами экспериментальных работ [5], в которых была установлена закономерная связь между степенью заполнения всего объема жидкой фазой (F) и температурой гомогенизации этой системы ($T_{Гом}$). Следует отметить, что обычно в термометрических исследованиях газовой-жидких включений по степени заполнения, замеренной при комнатной температуре, оценивают температуру гомогенизации. Например, при степени заполнения $F=0,90$ температура гомогенизации для чистой воды равна 167°C, для 5%-ного раствора хлористого натрия — 178°C, для 10%-ного раствора — 185°C [5]. Естественно, что по этим данным можно решать и обратную задачу: по $T_{Гом}$ оценивать степень заполнения. Так, если газовая фаза исчезнет при 225°C, то для 5%-ного раствора при 20°C $F=0,85$, т.е. 85% объема занимает жидкая фаза ($V_{ж}$) и 15% — газовая фаза ($V_{г}$).

$$\text{Так как } V_{\Phi л} = V_{ж} + V_{г} \text{ и } F = \frac{V_{ж}}{V_{\Phi л}}, \text{ то } V_{\Phi л} = \frac{V_{г}}{1 - F}.$$

Таким образом, если будет известно, какой объем в раскристаллизованных включениях занимает газовая фаза, то, зная степень заполнения (а ее, напомним, мы находим по температуре частичной гомогенизации), легко вычислить V_{Γ} путем измерений при визуальных наблюдениях включений под микроскопом. Надо учитывать только, что первичные рагплавные включения в подавляющем большинстве случаев представляют собой объемные системы (в отличие от нередко встречающихся плоских газово-жидких включений), поэтому наилучшие результаты будут получены для включений, приближающихся по форме к шару или цилиндру. В случае шарообразной формы включения и газового пузырька объем газовой фазы равен

$$V_{\Gamma} (\text{об. \%}) = \frac{r^3}{R^3} \cdot 100 = \frac{d^3}{D^3} \cdot 100,$$

где r и d — радиус и диаметр газового пузырька, а R и D — радиус и диаметр всего включения. Легко рассчитать объем газовой фазы и при цилиндрической форме включения

$$V_{\Gamma} (\text{об. \%}) = \frac{4r^3}{3HR^2} \cdot 100 = \frac{2d^3}{3HD^2} \cdot 100,$$

где H — высота цилиндра.

Поскольку измеряемые под микроскопом величины (удобнее измерять диаметры) при подсчете объема газовой фазы возводятся в третью степень, что ошибки линейных измерений значительно возрастают. Что необходимо для уменьшения величины ошибки? Во-первых, использовать для измерений не одно включение, а по возможности несколько (5–10). Во-вторых, среди множества включений выбирать те, которые максимально приближаются по форме к шару или цилиндру. В-третьих, выбирать те включения, где газовый пузырек имеет форму шара, поскольку нередко он сплюснут между твердыми фазами и имеет эллипсоидную форму. В-четвертых, вести измерения при максимально возможных увеличениях (обычно при объективе 60х, окуляре 15х).

Как показывает опыт подобных измерений, ошибка в определении объема газовой фазы составляет 10–30%. Эта ошибка является основной при дальнейших операциях по определению концентрации воды в расплаве. Действительно, температура частичной гомогенизации флюидной фазы может быть замерена в термокамерах с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, что более чем достаточно для определения степени заполнения (F) с точностью до второго знака после запятой, т.е. ошибка в этих измерениях менее 1%. Ошибка в оценке плотности силикатных составляющих не превышает, как показывают расчеты, 3–4%. Таким образом, общая ошибка измерений лежит в пределах 15–35%.

Рассмотрим подробно один из примеров определения концентрации воды в расплавах кислого состава по раскристаллизованным включениями с обособленной флюидной фазой.

В полированных пластинах толщиной около 1 мм, изготовленных из образца размером 7×5×3 см среднезернистого гранита из Заурунгуевского массива (Восточное Забайкалье), среди большого количества первичных раскристаллизованных включений, обнаруженных в кварце, для измерений было выбрано одиннадцать, из которых десять включений — шаровидной формы и одно — цилиндрической. Размеры включений изменялись от 8 до 25 мкм, диаметр газового пузырька — от 3 до 10 мкм. Результаты измерений объема газовой фазы (V_{Γ}) во включениях дали диапазон 2,9–7,2 об.% при среднем $4,8 \pm 1,4$ об.%, т.е. ошибка измерений составила 29%. Температуру частичной гомогенизации флюидной составляющей удалось измерить в пяти включениях. Газовый пузырек исчезал при 290–296°C. Для 5%-ного раствора хлористого натрия этой температуре отвечает степень заполнения $F = 0,75$. Плотность флюидной фазы ($\alpha_{\Phi л}$) будет равна $1,034 \times 0,75 = 0,77$ г/см³. Используя формулу

$$V_{\Phi л} = \frac{V_{\Gamma}}{1 - F},$$

вычисляем объем флюидной фазы. Он равен 19,2 об.%, следовательно объем силикатных компонентов ($V_{Сил}$) составит $100 - 19,2 = 80,8$ об.%

Так как мы знаем теперь объемы и плотности флюидной и силикатной составляющих включений, легко рассчитать их массы. Масса флюидной составляющей (5%-ный раствор) равна

$$M_{\Phi л} = V_{\Phi л} \cdot \alpha_{\Phi л} = 19,2 \times 0,77 = 14,78 \text{ г},$$

откуда масса H₂O составит $14,78 \times 0,95 = 14,0$ г.

Масса силикатной составляющей включений равна

$$M_{Сил} = V_{Сил} \cdot \alpha_{Сил} = 80,8 \times 2,7 = 218,2 \text{ г}.$$

Масса всего расплава составит $218,2 + 14,8 = 233,0$ г. Концентрация воды в этом расплаве будет равна 6,0 вес.%

Остальные примеры такого расчета приведены в таблице, из которой видно, что во включениях разных образцов содержится разное количество воды — от 6,0 до 0,5 вес.%

Следует при этом отметить, что приведенные цифры характеризуют минимально возможное количество воды, поскольку ее может быть несколько больше за счет наличия водосодержащих силикатных фаз, например мусковита. В этом случае необходимо приблизительно подсчитать объем водосодержащей фазы, как это предложено Ф.Г. Рейфом [11], что дает возможность оценить содержание воды в этой фазе. Так, во включениях обр. 2 и 5 (см. таблицу) отчетливо фиксируется по оптическим свойствам мусковит. Пользуясь указанной методикой Ф.Г. Рейфа, получаем величину количества воды в этой фазе около 1 вес.%. Таким образом,

Результаты расчета концентрации воды в магматических флюидной фазой

	Номер образца	
	1	2
Количество изученных включений	11	7
Температура частичной гомогенизации флюидной фазы ($T_{ГОМ}$, °C)	290-296	184-198
Степень заполнения (F)	0,75	0,89
Плотность флюидной фазы ($\alpha_{Фл}$, г/см ³)	0,77	0,92
Плотность силикатных фаз ($\alpha_{Сил}$, г/см ³)	2,7	2,7
Объем газовой фазы ($V_{Г}$, об. %)	4,8±1,4	1,8±0,3
Объем флюидной фазы ($V_{Фл}$, об.%)	19,2	16,4
Объем силикатных фаз ($V_{Сил}$, об.%)	80,8	83,6
Масса флюида ($M_{Фл}$, г/100 см ³)	14,8	15,1
Масса воды (M_{H_2O} , г/100 см ³)	14,0	14,3
Масса силикатных фаз ($M_{Сил}$, г/100 см ³)	218,2	225,7
Масса расплава (M_p , г/100 см ³)	233,0	240,8
Концентрация воды в расплаве (вес. %)	6,0	5,9

Примечание. 1 - кварц, гранит Заурулюнгуевского массива, Восточное Забайкалье; 2 - кварц, гранит Цаган-Дабинского массива, Монголия; 3 - топаз, гранит массива Хангилай-Шилы, Восточ-

общая концентрация воды в расплаве, из которого кристаллизовался кварц обр. 2, равна 6,9 вес.%, для обр. 5 - 3,5 вес.%.
 Остановимся еще на одном примере определения концентрации воды в силикатном расплаве. Были изучены [8] первичные частично раскристаллизованные включения в кварце липаритов Тырныаузского района (Северный Кавказ). Оказалось, что для этих включений характерны очень низкие температуры начала плавления стекла: оно заметно при выдержке 1 час уже при 450-460°C. Несколько крупных включений размером 50-150 мкм после нагрева в течение 5 мин до 600°C были закалены. Во всех наблюдалось большое

расплавах по раскристаллизованным включениям с обособленной

	Номер образца			
	3	4	5	6
Количество изученных включений	3	5	5	3
Температура частичной гомогенизации флюидной фазы ($T_{ГОМ}$, °C)	250-262	193-207	390-400	335-340
Степень заполнения (F)	0,80	0,88	0,52	0,67
Плотность флюидной фазы ($\alpha_{Фл}$, г/см ³)	0,82	0,90	0,54	0,69
Плотность силикатных фаз ($\alpha_{Сил}$, г/см ³)	2,7	2,7	2,7	2,7
Объем газовой фазы ($V_{Г}$, об. %)	2,4±0,4	1,4±0,4	5,6±1,4	0,7±0,1
Объем флюидной фазы ($V_{Фл}$, об.%)	12,6	11,2	11,7	2,1
Объем силикатных фаз ($V_{Сил}$, об.%)	87,4	88,8	88,3	97,9
Масса флюида ($M_{Фл}$, г/100 см ³)	10,3	10,1	6,3	1,5
Масса воды (M_{H_2O} , г/100 см ³)	9,8	9,6	6,0	1,4
Масса силикатных фаз ($M_{Сил}$, г/100 см ³)	236,0	239,8	238,8	264,3
Масса расплава (M_p , г/100 см ³)	246,3	249,9	244,7	265,8
Концентрация воды в расплаве (вес. %)	4,0	3,8	2,5	0,5

ное Забайкалье; 4 - кварц, эльджуртинский гранит, Северный Кавказ; 5 - кварц, гранит Югодзырского массива, Монголия; 6 - флюорит, гранит Баян-Уланского массива, Монголия.

количество различной формы газовых пузырьков с мениском жидкой фазы воды. Следует отметить, что поскольку жидкая фаза занимает малый объем (около 5 об.%), то в газовых пузырьках округлой формы ее или совсем не видно, или она видна только при сильном освещении. В то же время в пузырьках удлиненной формы жидкая фаза отчетливо видна. В пузырьках такой формы удалось заметить температуру частичной гомогенизации. Гомогенизация происходила в газовую фазу при 305-315°C, при охлаждении газовая и жидкая фазы сохраняли прежнее соотношение. Плотность флюидной фазы равна 0,055 г/см³.

Исходя из объема флюидных пузырьков (20 об.%), приближенно было подсчитано весовое количество воды, которое составляет 0,5 вес.%.

Все сказанное выше в отношении расчета воды в магматических расплавах справедливо и в отношении углекислоты в случае обособления ее во флюидную фазу. Углекислота легко диагностируется во включениях по температуре плавления ($-56,5^{\circ}\text{C}$) и низкой критической температуре ($+31^{\circ}\text{C}$). Как показывает опыт изучения включений в магматических породах, относительно высокие концентрации углекислоты, приводящие к ее обособлению в собственную фазу и к появлению при низких температурах жидкой фазы углекислоты, весьма характерны для расплавов основного состава. Такие включения часто встречаются в оливинах, пироксенах и плагиоклазах [2, 6, 7, 9, 15]. Следует обратить внимание на тот факт, что нередко при комнатной температуре (20°C) углекислота находится уже в гомогенном состоянии и для ее гетерогенизации (и соответственно диагностики) необходимо охлаждение препарата до более низких температур.

Приведем два примера определения концентрации углекислоты в магматическом расплаве. В изученных нами ранее [9] базальтах рифтовых зон Африки в одном из образцов в оливине (оливиновый меланефелинит, обр. 11235) встречены раскристаллизованные включения, в которых газовая фаза представлена высокоплотной углекислотой. В одном включении изометричной формы был подсчитан объем, занимаемый углекислотой. Он оказался равным 9,1 об.%, следовательно остальные фазы занимают 90,9 об.%. Плотность этих фаз приняли равной $3,0 \text{ г/см}^3$. Частичная гомогенизация углекислых фаз происходит при $30,1^{\circ}\text{C}$ в жидкую фазу, что указывает на плотность углекислоты $0,59 \text{ г/см}^3$. Пользуясь этими данными, легко подсчитать и весовое содержание углекислоты в расплаве. Оно равно 1,9 вес.%.

В оливинах анкармитов о. Гран-Канария (Южная Атлантика) изучены первичные частично раскристаллизованные включения, в которых флюидная фаза представлена высокоплотной углекислотой [2]. По фотографии одного из включений, приведенной в статье, мы подсчитали объем, занимаемый флюидной фазой. Он оказался равным 8,8 об.%. Для этого включения указана температура частичной гомогенизации, равная $24,2^{\circ}\text{C}$. Углекислота гомогенизировалась в жидкую фазу, следовательно, плотность ее равна $0,725 \text{ г/см}^3$. Подсчет концентрации углекислоты в этом расплаве дает величину 2,3 вес.%.

Таким образом, приведенный материал показывает, что тщательное исследование включений в минералах дает возможность в ряде случаев определять концентрацию воды и углекислоты, т.е. получать сведения об одном из важнейших параметров, характеризующих условия кристаллизации магматических расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакуменко И.Т., Косухин О.Н. Вода во включениях силикатных расплавов кислого состава. - ДАН СССР, 1977, 234, № 1.
2. Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Романчев Б.П. Физико-химические условия кристаллизации анкармитов островов Южной Атлантики. - ДАН СССР, 1978, 241, № 4.
3. Косухин О.Н. Включения низкотемпературных расплавов в кварце камерных пегматитов. - Геол. и геофиз., 1977, № 10.
4. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. Влияние концентрации на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, 85, № 3.
5. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. Соотношения основных термодинамических параметров для части системы $H_2O-NaCl$. - Геохимия, 1961, № 2.
6. Наумов В.Б., Поляков А.И. Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород Западной рифтовой Африки. - Геохимия, 1971, № 4.
7. Наумов В.Б., Поляков А.И. Термометрическое исследование включений в минералах пород базальт-риолитового ряда рифтовой зоны Исландии. - Геохимия, 1974, № 5.
8. Наумов В.Б., Учамейшвили Н.Е. Термометрическое исследование включений в минералах магматических пород Тырнаузского района (Северный Кавказ). - Геохимия, 1977, № 4.
9. Наумов В.Б., Поляков А.И., Романчев Б.П. Условия кристаллизации вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки по данным термобарометрических исследований. - Геохимия, 1972, № 6.
10. Рейф Ф.Г. Расплавные включения в кварце посторогенных гранитов Центральной Бурятии и $P-T$ условия их формирования. - ДАН СССР, 1973, 213, № 4.
11. Рейф Ф.Г. - Физико-химические условия формирования крупных гранитоидных масс Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1976.
12. Рейф Ф.Г. Жидкая фаза в раскристаллизованных включениях мало-водных гранитных расплавов. - В кн.: Тез. VI Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1.
13. Справочник физических констант горных пород, М.: Мир, 1969.
14. Швадус М.И. Состав раскристаллизованных включений в кварце рудоносных гранитоидов Западного Забайкалья и $P-T$ условия их кристаллизации. - Геол. и геофиз., 1978, № 5.
15. Roedder E. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. - Amer. mineral., 1965, 50, N 10.

Ф.П. МЕЛЬНИКОВ

**КРИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ**

Известно, что все чистые вещества характеризуются строго определенными температурами (точками) замерзания. Пресная вода, замерзает при 0°C . Поведение водных растворов различных солей при охлаждении отличается от поведения чистой воды. Морская вода, содержащая 3,5% растворимых солей, замерзает уже при -19°C . Чем выше концентрация раствора, тем ниже точка его замерзания, причем при замерзании разбавленных растворов сначала выделяется в твердом виде растворитель, в случае водного раствора — чистый лед. Так как по мере выделения льда концентрация раствора увеличивается, то температура его замерзания не остается постоянной, а постепенно понижается. Поэтому за точку замерзания раствора принимается та температура, при которой начинается выделение твердой фазы. Однако выделение льда и понижение температуры замерзания происходит лишь до тех пор, пока концентрация раствора не достигнет некоторой определенной для данного вещества величины, при которой весь раствор застывает в сплошную массу (точка эвтектики).

Зависимость точки замерзания раствора от его концентрации была сформулирована Раулем в закон, согласно которому понижение точки замерзания пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.

Использование закона Рауля при исследовании включений в области отрицательных температур открывает возможность определения концентрации минералообразующих растворов во включениях без их вскрытия.

Метод изучения газовой-жидких включений в области отрицательных температур или метод криометрии включений возник сравнительно недавно. Первые опыты по замораживанию включений водных растворов и снижению газовых включений были начаты Н.П. Ермаковым [11]. Затем эти работы были продолжены рядом исследователей, которые получили новые результаты исследований включений при замораживании, а также предложили различные варианты конструктивных решений приборов для таких исследований [2, 4, 5, 7, 9, 12, 16, 17].

Исследования минералообразующих растворов во включениях в области отрицательных температур стали к настоящему времени одними из основных в термобарогеохимии эндогенного минералообразования наряду с термометрией, декрепитационным анализом и другими методами. Вместе с тем криометрия включений, как и любая другая методика, имеет свои особенности, касающиеся как техники, так и методики эксперимента и интерпретации получаемых

результатов. Некоторые из особенностей и возможностей криометрических исследований и рассматриваются в этой статье.

Как показал опыт работы в области криометрии включений во многих лабораториях в СССР и за рубежом [4, 8, 15, 18], наиболее удобным веществом для охлаждения препаратов оказался жидкий азот, имеющий температуру кипения -195°C . Хранение азота в лаборатории в дьюаровских сосудах и пользование им во время эксперимента не требует каких-то особых предосторожностей или предохранительных устройств. Азот — инертный газ, пары его безвредны для организма человека. Температура жидкого азота -195°C вполне достаточна для разнообразных исследований включений в широкой области отрицательных температур. Кроме охлаждения жидким азотом, в практике криометрических исследований применяются и другие способы охлаждения. Так, например, Э.Роддер [17] использовал для получения отрицательных температур в криокамере предварительно охлажденный ацетон, а Н.И. Мязь и Б.А. Симкив [15] для замораживания включений применили микротомный биологический охладительный столик, позволяющий получать температуру $-10-12^{\circ}\text{C}$ по принципу Пельтье. В качестве охлаждающей среды можно использовать для охлаждения рабочих объемов криокамеры жидкую углекислоту, обеспечивающую проведение исследований до температуры -50°C .

Установка для криометрических исследований с охлаждением жидким азотом в общем виде включает в себя: микроскоп, криокамеру, термопару с показывающим температуру прибором и дьюаровский сосуд. Микроскопы МБИ-6 и МБИ-15 имеют фотографическую приставку, позволяющую производить фотографирование во время исследований. Для криометрических исследований пригодны микроскопы и других марок, имеющие наклонный тубус. В отдельных случаях для измерения температуры можно использовать и термометры.

В криокамере осуществляется основная функция установки — охлаждение препарата. Принципиальная схема устройства — криокамеры, сконструированной в МГУ, показана на рис. 1. Внешний корпус 1 и внутренний цилиндр 2 изготавливаются из металла — бронзы или красной меди. Трубка 3 служит для ввода жидкого азота, трубка 4 — для выхода газообразного азота, трубка 5 — для ввода термопары или термометра. В целях предотвращения соприкосновения объектива 9 с теплым атмосферным воздухом во время опыта на объектив надевается предохранительный чехол 10 из поролона. В криокамере предусмотрено устройство для ее подогрева, что необходимо, с одной стороны, для быстрого ее оттаивания после опыта, а с другой — для оперативного изменения отрицательных температур во время эксперимента.

Азот в жидком виде, попадая через трубку 3 во внутреннюю полость камеры, испаряется, температура полости понижается и азот самопроизвольно выходит из камеры через трубку 4.

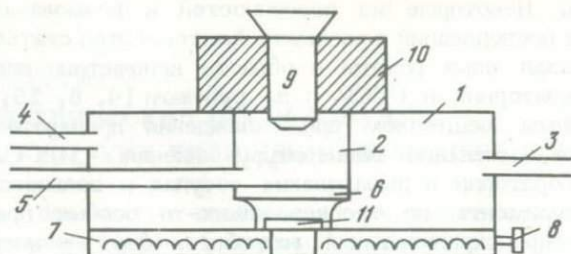


Рис. 1. Схема устройства криокамеры для охлаждения жидким азотом

1 - внешний корпус криокамеры; 2 - внутренний корпус криокамеры; 3 - ввод для жидкого азота; 4 - ввод для газообразного азота; 5 - ввод для термопары; 6 - предметное стекло; 7 - нагреватель; 8 - клеммы нагревателя; 9 - объектив; 10 - предохранительный чехол; 11 - предохранительное стекло

Ю.Н. Пашковым [16] сконструирована универсальная термокриокамера, позволяющая вести исследования включений в интервале температур от -195 до $+85^{\circ}\text{C}$.

Охлаждение в ней осуществляется также жидким азотом, а для получения положительных температур в камере предусмотрена нагревательная спираль. Эта универсальная термокриокамера полезна для комплексного изучения включений.

Для подачи азота в криокамеру есть различные приспособления.

Одно из них, сконструированное в ВИМСе, показано на рис. 2. Оно представляет собой капилляр (3), длина которого рассчитана таким образом, что при помещении его в сосуд Дьюара его нижний конец оказывается у дна сосуда. На нижнем конце капилляра укреплено нагревательное устройство [4, 5]. Подача азота в криокамеру с помощью этого устройства осуществляется следующим образом. Капилляр помещается в сосуд Дьюара, который герметизируется с помощью заглушки 1 и уплотнительных манжет 2. Верхний конец капилляра 3 соединяется со входом в криокамеру. Нагреватель 4,5 с помощью проводов 7 подключается к сети электрического тока через ЛАТР. Затем на нагреватель подается напряжение. Температура жидкого азота в сосуде начинает расти, в результате чего повышается давление паров азота, находящихся в герметическом сосуде над жидким азотом. Возрастающее давление заставляет жидкий азот подниматься по капилляру 3 к криокамере. Поднимаясь по капилляру, жидкий азот испаряется, и его пары, попадая в криокамеру, охлаждают ее. Это устройство отличается от других тем, что позволяет подавать азот в криокамеру, минуя сосуды малых объемов, непосредственно из стандартного сосуда Дьюара большой емкости, обычно используемого при транспортировке. Устройство обеспечивает проведение динамичных и длительных экспериментов с включениями в диапазоне от $+20$ до

Р и с. 2. Устройство для тонкого регулирования скорости охлаждения препарата в криокамере жидким азотом, по Е.С. Харламову

-180°C при охлаждении со скоростью до 14 град/мин и статировании температуры в криокамере с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Для измерения отрицательных температур в процессе экспериментов используются медь-константановые или мантанконстантановые термопары в сочетании с зеркальным гальванометром или цифровым вольтметром, позволяющие изменять температуру от +100 до -200°C, можно использовать также и специальные термометры с интервалом измерения от +25 до -100°C. Градуировка термопары производится по точкам замерзания водных растворов NaCl и CaCl₂ различной концентрации. Техника проведения исследований при криометрии включений (подготовка препаратов, наблюдение за фазовыми превращениями) сходна с приемами термометрического изучения включений и к настоящему времени достаточно детально освещена в работах исследователей (Ф.П. Мельникова, Ю.А. Долгова, Л.Ш. Базарова, А.С. Борисенко; И.Л. Добрецов, Э. Роддера и др.).

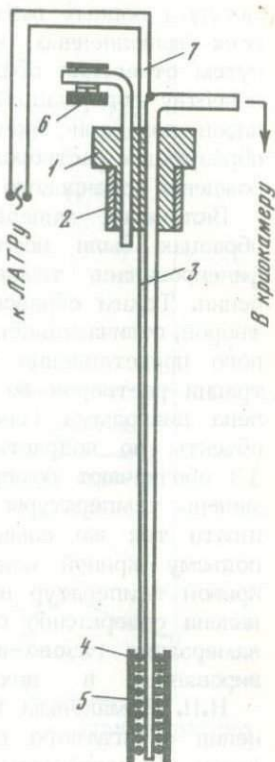
В общих чертах процесс криометрического исследования включения сводится к следующему.

При неоднократном охлаждении и нагревании включения в нем происходит образование и перекристаллизация льда и кристаллогидратов различных солей. Все фазовые изменения, происходящие внутри включения, фотографируются и фиксируется их температура, а затем на фотографиях подсчитываются занимаемые фазами площади и производится пересчет на весовые проценты.

Вымерзающие твердые фазы диагностируются по физическим свойствам и температурам замерзания. Общая концентрация оценивается по температуре замерзания содержимого включений и на основании расчета концентраций отдельных вымерзающих фаз.

Для оценки надежности результатов криометрического определения концентраций растворов, содержащихся во включениях минералообразующих сред, по нескольким образцам исландского шпата из месторождений различных генетических типов Сибирской платформы [2, 3] нами выполнено сравнительное изучение содержимого включений различными методами.

Для отдельных крупных включений был проведен индивидуальный микрохимический анализ, а часть образцов была проанализирована



методом водных вытяжек. Концентрация растворов по результатам всех выполненных химических анализов была затем рассчитана путем отнесения общего содержания ионов в 100 г навески к количеству содержащейся в ней воды. Результаты проведенных анализов показали значительное различие в концентрации минералообразующих растворов в зависимости от генетического типа месторождений исландского шпата.

Включения минералообразующих растворов в тех же самых образцах были исследованы криометрически. При исследованиях фиксировалась температура полного замерзания каждого включения. Таким образом, были получены криогидратные точки растворов, отличающиеся по различным месторождениям. Для наглядного представления зависимости криогидратных точек от концентрации растворов во включениях в исследованных образцах составлена диаграмма (рис. 3), в верхней части которой расположены объекты по возрастанию концентрации раствора (номера от 1 до 13 обозначают номера месторождений), а в нижней части ее отмечены температуры замерзания включений в образцах исландского шпата тех же самых месторождений. Как видно из диаграммы, подъему кривой концентрации растворов соответствует снижение кривой температур включений. Таким образом, впервые была выявлена совершенно определенная прямая зависимость температуры замерзания газовой-жидких включений от концентрации законсервированных в них природных минералообразующих растворов.

Н.П. Ермаковым в свое время был детально изучен ход изменения агрегатного состояния содержимого включений при нагревании. В настоящем сборнике Н.П. Ермаков вновь рассматривает этот вопрос, подчеркивая важность такого рода исследований. В связи с этим нам представлялось интересным изучить изменение агрегатного состояния минералообразующего раствора в замкнутом объеме одних и тех же включений не только в области положительных температур, но и при их отрицательных значениях. Результаты этих исследований нанесены на диаграмме (рис. 4).

Верхняя часть диаграммы демонстрирует ход изменения соотношения газ - жидкость во включениях при нагревании. Включения, в которых газовая фаза составляла менее 50% объема (кривая I-V), гомогенизировались в жидкую фазу, а включения с большим содержанием газовой фазы (кривые VI-IX) гомогенизировались в газовую фазу. Те же самые включения охладились в криокамере при температуре ниже 0°C. Было выявлено, что в отдельных случаях соотношение газ - жидкость во включениях изменяется уже в интервале +20 - 0°C, что свидетельствует об увеличении плотности раствора. При дальнейшем охлаждении этих включений до температуры от -20 до -35°C происходило быстрое замерзание растворов во включениях с увеличением объема замерзшего раствора и уменьшением объема газовой фазы.

На диаграмме точки замерзания отмечены знаком 1. При повышении температуры во включениях происходило постепенное шлав-

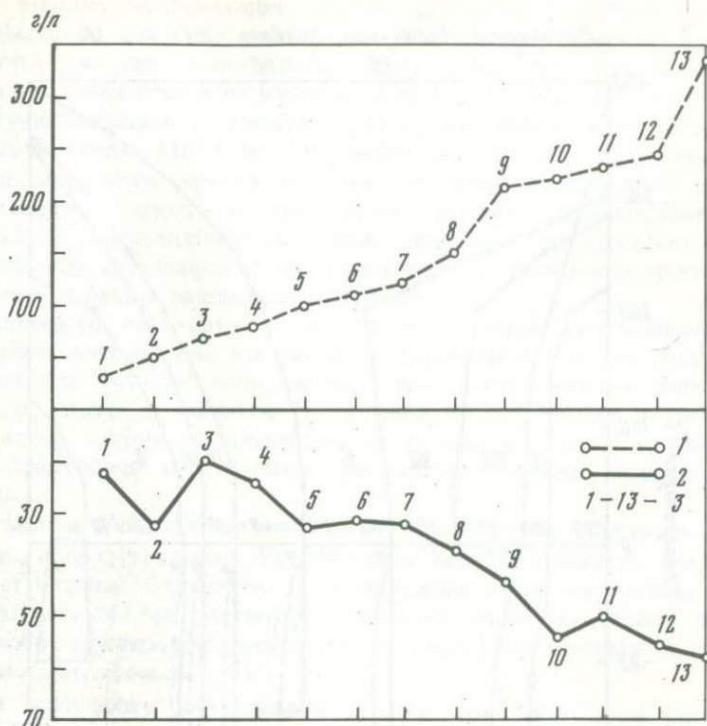


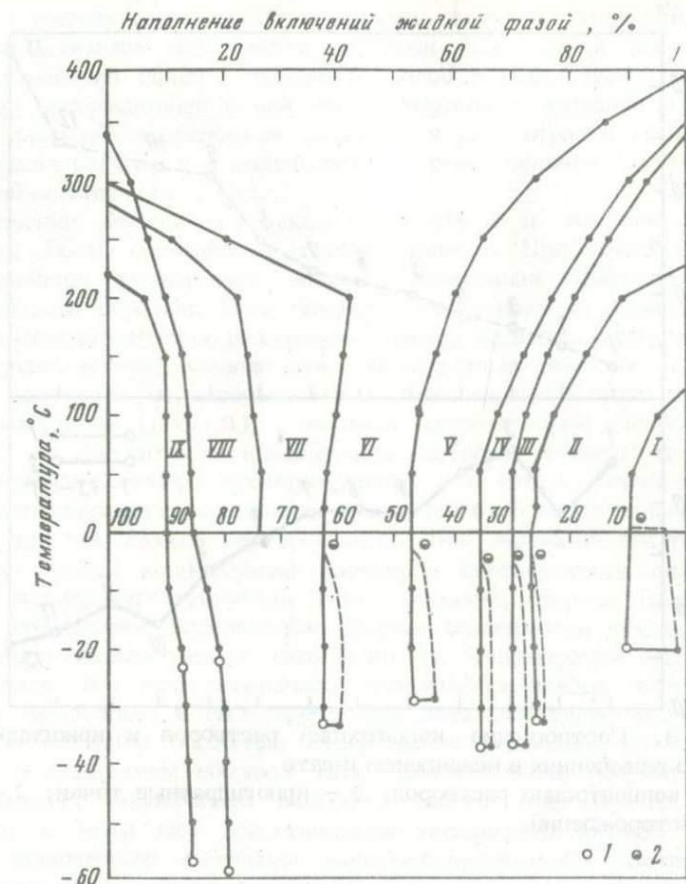
Рис. 3. Соотношение концентраций растворов и криогидратных точек во включениях в исландском шпате

1 - концентрации растворов; 2 - криогидратные точки; 3 - номера месторождений

ление криогидрата (пунктирная линия), и он окончательно растворился при температуре от -5 до $+1^{\circ}\text{C}$ в точках, обозначенных знаком 2.

При охлаждении существенно газовых включений (кривые VIII-IX) до -10 , -11°C было отмечено понижение части газовой фазы. Вдоль фазовой границы раствор - газ появляется очень тонкая новая фазовая граница. Поскольку удельный вес выделяющейся жидкости меньше, чем раствора, она располагается между жидким раствором и газовой фазой. Выделяющаяся жидкость является углекислотой. Дальнейшее понижение температуры до -22°C вызывает в этих включениях замерзание водного раствора (знак 1 на кривых VIII-IX), а затем и жидкой углекислоты (знак 1 в нижней части кривых). Углекислота образует кристаллы, которые быстро меняют свой внешний облик вследствие сублимации. В таких включениях наблюдается также и образование кристаллогидратов углекислоты.

А.Н. Агееву [1] с помощью криометрического изучения включений удалось расшифровать интересное природное явление. В ис-



Р и с. 4. Диаграмма изменения агрегатного состояния минералообразующей среды во включениях в кварце при нагревании и охлаждении. Пояснения см. в тексте

ландском шпате из месторождения, расположенного в зоне вечной мерзлоты, были обнаружены включения, подвергшиеся естественному растрескиванию. Вокруг таких включений наблюдается ореол трещин.

При проведении криометрических исследований газовой жидких включений в исландском шпате с газовой фазой менее 10% объема было установлено, что в интервале температур от -30 до -70°C происходит замерзание включений с нарушением целостности вакуоли.

Трещины, образующиеся при замораживании включений в криокамере, как и естественные трещины вокруг включений (при замерзании кристаллов в зоне сезонного промерзания), характеризуются грубым ступенчатым изломом. После оттаивания залечи-

вание трещин не происходит. Расчет давления на стенки вакуоли, возникающего за счет расширения объема при фазовом переходе раствор — кристаллогидраты + лед, показывает, что в зависимости от относительного увеличения объема, когда наступает полная гомогенизация в твердую фазу, внутреннее давление может достигать более 1000 ат. Эта величина в десятки раз превышает предел прочности кристаллической решетки исландского шпата.

Вследствие этого и происходит разрыв (криодекрепитация) кристалла, находящегося в зоне сезонного промерзания пород. Это явление неоднократно нами наблюдалось также при криометрии включений в самых различных минералах.

Криометрия включений — это та ветвь термобарогеохимии, посредством которой она смыкается с физической химией растворов, один из тех "стыков" наук, который таит в себе еще не раскрытые научные факты и явления. Правильная интерпретация результатов криометрии включений возможна на основе положений физической химии растворов и с учетом физических свойств воды и растворов.

Жидкости обладают элементами кристаллической структуры и являются промежуточным образованием между твердыми кристаллами и газами. Сложность и разнообразие закономерностей, охватывающих свойства растворов различных веществ, делают теорию растворов труднейшей проблемой молекулярной физики и учения о химических связях.

Эта сложность обусловлена еще и тем, что вода (растворитель) выделяется среди многих других природных веществ рядом аномалий своих физических свойств [6].

При охлаждении воды ниже комнатной температуры плотность ее возрастает и становится наибольшей при $+4^{\circ}\text{C}$, а при дальнейшем понижении температуры от $+4$ до 0°C плотность воды уменьшается.

Замерзание сопровождается не уплотнением (сжатием), как у большинства соединений, а расширением, увеличением объема. Объем замерзшей воды (льда) увеличивается на 8–10%.

Такое увеличение объема льда является иногда причиной растрескивания включений в процессе эксперимента, так как внутри включения развивается высокое давление, достигающее сотен атмосфер.

Для правильной интерпретации результатов криометрического изучения включений необходимо учитывать следующие вопросы физической химии: явление переохлаждения, метастабильное состояние растворов, аномальное изменение плотностных характеристик растворов при понижении и повышении температуры, механизм образования и разрушения кристаллогидратов, скачкообразное изменение теплоемкости льда при плавлении и некоторые физико-химические свойства воды и растворов. Без разработки в той или иной степени этих вопросов применительно к изолированным малым объемам растворов различной концентрации и разного состава,

т.е. к микросистемам включений в минералах, криометрия не будет способна к раскрытию всех своих возможностей.

Первое, с чем приходится сталкиваться при замораживании включений, — это явление переохлаждения, т.е. такое состояние, при котором включение замерзает при температуре гораздо ниже той, при которой оно, казалось, должно было бы замерзнуть. Действительно, жидкие вещества могут находиться в переохлажденном состоянии. Лед перегреть нельзя, при температуре выше 0°C он растает; но воду (и раствор) переохладить можно, она и ниже нуля будет оставаться жидкой. Способность веществ переохлаждаться или образовывать пересыщенные растворы тесно связана с возможностью самопроизвольного образования в них кристаллических зародышей и с возможностью воздействия на них каких-либо твердых посторонних частиц, которые могут являться центрами спонтанной кристаллизации. Свойство воды и растворов переохлаждаться связано еще, по-видимому, и с необходимостью создания резерва "емкости" для тепла, которое выделяется при кристаллизации.

Известно, что в процессе кристаллизации выделяется некоторое количество тепла.

В наших экспериментах по криометрии включений нам неоднократно приходилось наблюдать, как образующиеся зародыши кристаллов тут же растворялись.

Выделяющееся тепло при образовании зародышей кристаллов повышало температуру раствора, что приводило, естественно, к растворению появившихся мельчайших кристаллов. И только дальнейшее понижение температуры создавало условия во включении для непрерывного роста кристалла после появления зародыша.

Хотя свойство растворов переохлаждаться было выявлено еще в начале прошлого столетия и за прошедшее время было высказано немало предположений о причинах такого поведения растворов при их охлаждении, мы еще далеки от знания действительного механизма, регулирующего это явление.

Исследования переохлажденного состояния растворов во включениях — одна из важнейших задач криометрии включений минералообразующих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев А.Н. Геологоструктурные и термобарогеохимические условия образования Нижне-Тунгусских месторождений исландского шпата: Автореф. дис... канд. геол. минерал. наук. М., 1978.
2. Андрусенко Н.И., Мельников Ф.П. Результаты криометрических исследований включений в исландском шпате месторождений СССР. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
3. Андрусенко Н.И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М.: Недра, 1971.

4. Базаров Л.Ш. Установка для замораживания включений в минералах. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1966, т. 4.
5. Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П. и др. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. — Тр. Ин-та геол. и геофиз. АН СССР. Сиб. отд-ние, 1975, вып. 264.
6. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969.
7. Борисенко А.С. О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений в минералах. — ДАН СССР, 1974, 214, № 4.
8. Велчев В., Мельников Ф.П. Опыт применения микроскопа со столиком Кофлера для термо- и криометрических исследований жидких включений в некоторых минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965.
9. Добрецова И.Л. Определение солевого состава жидких включений методом криометрии. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
10. Долгов Ю.А. Минералообразование в камерных пегматитах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 1.
11. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1950.
12. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. Физико-химический анализ жидких включений в кварце, содержащем кристаллики галита и сильвина. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, 84, № 1.
13. Мельников Ф.П. Предварительные результаты криометрических исследований минералообразующих растворов во включениях. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, т. 1.
14. Мельников Ф.П. Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
15. Мязь М.И., Симкив Б.А. Охладительная микрокамера для обнаружения CO₂ в газовой-жидких включениях. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, т. 1.
16. Пашков Ю.Н. Физико-химические особенности рудообразования на медно-молибденовом месторождении Каджаран: Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. М., 1975.
17. Харламов Е.С. Конструкции устройства для тонкого регулирования скорости охлаждения препарата в криокамере жидким азотом. — В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1973.
18. Roedder E. Studies of fluid inclusions. I Low temperature application of a dualpurpose freezing and heating stage. — Econ. Geol., 1962, 57.
19. Roedder E. Studies of fluid inclusions. II Freezing data and their interpretation. — Econ. Geol., 1963, 52, N 2.

Д.Н. ХИТАРОВ, Т.М. СУЩЕВСКАЯ

**АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВКЛЮЧЕНИЙ
В МИНЕРАЛАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ГЕНЕЗИСА**

В последнее время методы исследования состава включений в минералах все шире используются при изучении конкретных геологических объектов. В ходе таких работ результаты анализа состава включений привлекаются при решении самых различных задач: для установления особенностей химического состава среды минералообразования и его эволюции в пространстве и времени [11], для выявления характера взаимосвязи между различными образованиями, для выяснения форм переноса и условий концентрации рудных компонентов [14], для оценки величин различных термодинамических параметров [12] и т.д. Анализ имеющихся работ показывает, что методы исследования состава включений все чаще используются для указанных и других целей как готовый, совершенный инструмент, с помощью которого можно однозначно решать различные вопросы. При этом в ходе интерпретации полученных данных часто даже не оговариваются конкретные прописи использованных методов и достоверность получаемых с их помощью результатов [6, 8]. Между тем в настоящее время не существует общепринятых методик анализа состава включений, а каждый из существующих методов обладает теми или иными недостатками, которые могут оказывать влияние на достоверность получаемых результатов. С этой точки зрения особенно опасны попытки получить точные значения термодинамических величин с помощью соответствующих расчетов, основанных на результатах анализа состава включений, так как даже сравнительно незначительные ошибки анализа могут привести к принципиальным искажениям рассчитанных термодинамических параметров.

В настоящее время не существует работ, посвященных полному и детальному рассмотрению степени достоверности результатов анализа состава включений, полученных по той или иной прописи. Не существует также сравнительных оценок погрешностей различных вариантов отдельных последовательных операций, составляющих пропись методов анализа состава включений. В силу этих причин, как уже указывалось, до сих пор не предложен наиболее оптимальный вариант прописи анализа состава включений с приведением обоснованных аргументов в пользу его преимущества перед другими вариантами и оценками степени достоверности получаемых с его помощью результатов. В данной работе авторы предприняли попытку исправить это положение, осветив указанные вопросы.

Известно, что методы изучения состава жидкой фазы включений подразделяются на методы анализа состава индивидуальных включений и на методы валового анализа состава включений, в ходе

которых определяется состав всех включений, содержащихся в исследуемом образце. В настоящей работе мы рассмотрим только методы валового анализа состава жидкой фазы включений, так как они наиболее широко используются при исследованиях.

Включения в минералах гидротермального генезиса при комнатной температуре представлены в основном жидкой и газовой фазами, анализ состава которых ведется раздельно. При интерпретации полученных результатов не следует забывать, что в момент захвата во включения среда минералообразования была гомогенной, о чем свидетельствуют результаты термометрических исследований.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ДАННОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА МЕТОДАМИ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ

Методы изучения состава включений, как, впрочем, и все другие основные методы термобарогеохимии, зародились и получили свое развитие при исследовании геологических объектов, представляющих интерес в качестве месторождений оптического сырья (камерных пегматитов, хрусталеносных жил, месторождений исландского шпата, оптического флюорита и т.д.). При этом непосредственными объектами исследования, как правило, являлись включения в индивидуальных кристаллах, представляющих собой в минералогическом отношении сравнительно крупные образования "чистого" минерала, лишенного посторонних вростков и примесей. В дальнейшем методы исследования включений постепенно стали применяться и к другим минеральным образованиям. Однако если рассматривать, например, рудные гидротерминальные месторождения, то они обладают существенными с точки зрения применения методов изучения состава включений отличиями от месторождений оптического сырья. Рудные гидротермальные месторождения характеризуются, как правило, многостадийным минералообразованием, наличием мелких минеральных агрегатов, нередко находящихся в тесном прорастании друг с другом, широким совместным развитием большого числа минералов различных классов и т.д.

Как известно, валовый анализ жидкой фазы включений проводится путем вымывания содержащихся в них веществ водой после вскрытия включений посредством растирания или нагревания навески исследуемого минерала. В ходе этой операции, называемой проведением водной вытяжки, вода взаимодействует не только с веществами, содержащимися во включениях, но и со всей массой минерала-хозяина, взятой для анализа. Отсюда становится совершенно очевидным, какое большое влияние имеют свойства минерала-хозяина (его состав, величина растворимости) и чистота навески на возможность получения достоверных сведений о составе минералообразующих растворов.

Если ранее, при работе с оптическим сырьем, вопрос о том, годится ли выбранный объект для исследования, практически не

возникал, то в настоящее время этот вопрос в каждом случае требует специального исследования. Хотя используемый в настоящее время метод тройной водной вытяжки [25] и позволяет в определенной степени учитывать загрязнение раствора посторонними ионами, появившимися за счет растворения минерала-хозяина и примесей, содержащихся в навеске, однако, как будет показано ниже, это не всегда возможно с достаточной точностью. Чтобы учесть возможную степень искажения результатов, в каждом конкретном случае необходима предварительная оценка исследуемого геологического объекта.

Для оценки возможности исследования геологического объекта методами изучения состава включений необходимо выполнять следующее.

1. Четко формулировать конечную цель исследования состава включений.

2. Путем макроскопических наблюдений убедиться в наличии одного или нескольких минералов, исследуя состав жидкой фазы включений, в которых можно достичь поставленной цели.

3. Путем изучения под микроскопом обломков минералов, шлифов и пластин убедиться, насколько выбранные для исследования минералы соответствуют требованиям, предъявляемым к минералам, включения в которых подвергаются исследованию состава жидкой фазы.

Рассмотрим конкретное содержание указанных действий. Конечные цели исследования состава включений в минералах можно разделить на две группы. К первой группе следует отнести такие цели исследований, которые позволяют использовать результаты анализа водных вытяжек без обоснования их строгого количественного соответствия составу минералообразующих растворов. К таким исследованиям относятся работы по выявлению критериев различия геологических образований по составу включений (в этом случае часто даже допустимо значительное загрязнение вытяжки за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем); работы, освещающие самую общую химическую характеристику среды минералообразования и ее эволюцию во времени (для таких работ характерны заключения такого рода: "... растворы натриево-хлоридного состава сменялись во времени кальциево-бикарбонатными"), работы, имеющие целью просто установить присутствие какого-либо определенного компонента (например, в работе Л.Г. Пальмовой и других [14] ставилась цель обнаружить хлорид-ион в растворах включений в минералах золоторудных месторождений) и т.д. Характерным признаком таких работ является, как правило, отсутствие определений воды, содержащейся во включениях, и выражение результатов анализа в виде треугольных диаграмм состава: авторов интересуют не количественные содержания ионов в минералообразующем растворе, а лишь их ориентировочные соотношения. Конечно, если работа ставится с такими или аналогичными целями, то соблюдение всех рассматриваемых далее предосторож-

ностей и учет всех возможных источников искажения результатов становятся необязательными (не столь строгими). Хотя и в этом случае надо иметь уверенность в том, что погрешности проведения и анализа водных вытяжек не достигли таких значений, когда искажается даже соотношение компонентов, определяющих общий химический фон минералообразующих растворов.

Ко второй группе относятся работы, имеющие целью дать строгую количественную характеристику состава минералообразующей среды. Как правило, в таких работах на основании результатов изучения состава включений проводятся расчеты различных термодинамических параметров (чаще всего pH и Eh среды), делаются заключения о наличии тех или иных комплексов в растворах, приводятся количественные обоснования возможных форм переноса и условий отложения рудных компонентов. При ведении работ такого рода соблюдение всех рассматриваемых далее предосторожностей и учет всех возможных источников искажения результатов совершенно обязательны. Более того, при обсуждении результатов необходимо оговорить все принятые предосторожности и учтенные обстоятельства, обосновав по этим данным степень соответствия полученных результатов составу реального природного минералообразующего раствора. Таким образом, изначально четко сформулированная цель изучения состава включений позволит при оценке годности объекта для исследования подойти к нему с тем или иным уровнем требований.

Когда цель исследований определена, необходимо путем макроскопических наблюдений убедиться в наличии на изучаемом геологическом объекте минералов, исследуя состав жидкой фазы включений которых можно достичь поставленной цели. Известны случаи, когда выбранные для исследования геологические объекты содержали настолько мелкие выделения минералов (кварца, кальцита, флюорита), что отобрать их для изучения состава включений не представлялось возможным. В других случаях годные для изучения состава включений минералы слишком трудно выделить в количествах, необходимых для анализа. Кроме того, на рудопроявлении может не оказаться минералов, относящихся к классам, из которых допустимо проведение водных вытяжек с целью получения достоверных сведений о составе минералообразующих растворов. К классам (подклассам, группам) минералов, из которых безусловно недопустимо проведение водных вытяжек с целью получения строгих количественных данных о составе реальных природных минералообразующих растворов, следует отнести следующие.

1. Простые сернистые соединения и сульфосоли - из-за отсутствия вторичных растворимых фаз, из-за непрозрачности; из-за загрязнения раствора вытяжки целым рядом металлов, часто пемной валентности, которые сложно удалить из раствора и которые затрудняют определение других компонентов; из-за перехода в раствор вытяжки меняющихся количеств соединений серы, находящихся в разных степенях окисления, что затрудняет оценку количеств ионов, находившихся в растворе включений.

2. Хлориды — из-за их высокой растворимости.

3. Листовые силикаты — из-за трудности вскрытия содержащихся в них включений; из-за перехода в раствор вытяжки различных примесей, находящихся между лейстами минералов.

4. Полевые шпаты — из-за их инконгруэнтного растворения, приводящего к переходу в раствор вытяжки меняющихся количеств щелочей, что затрудняет оценку количеств ионов, находившихся в растворе включений.

Помимо этого, часто затруднено и всегда требует проведения особых исследований изучение состава включений в некоторых сложных окислах, фосфатах, боратах, гранатах и других минералах переменного состава, растворяющихся инконгруэнтно.

Для решения задач об эволюции состава растворов во времени на объекте может не оказаться "проходящего" минерала. Иногда проходящий минерал оказывается загрязненным мелкой примесью сопутствующего рудного минерала, относящегося к классу минералов, из которых получение достоверных сведений о составе минералообразующих растворов затруднено. Так, например, кварц нередко оказывается загрязненным мелкой примесью сульфидов. В ряде случаев имеющийся единственный минерал, в котором возможно изучение включений, оказывается непригодным с точки зрения конечной цели исследования. Например, нельзя оценить истинные концентрации ионов в минералообразующем растворе, изучая включения в минералах, содержащих структурную воду (например, в гипсе); нельзя строго оценить количества различных карбонатных форм в минералообразующем растворе, столь необходимые для расчета pH, изучая включения в карбонатах и т.д. Для строго количественных определений состава включений объектами исследования должны являться прозрачные минералы. Оценивая изучаемый геологический объект с рассмотренных точек зрения, в ряде случаев следует сделать вывод о невозможности решения поставленной задачи на данном объекте с помощью изучения состава включений или заменять строгую задачу более общей.

Когда определены минералы, изучая включения, в которых можно решить поставленную задачу, следует провести их изучение под микроскопом с целью определения их соответствия требованиям, предъявляемым к минералам, включения в которых подвергаются исследованию состава жидкой фазы. Эти требования заключаются в двух основных условиях: 1) минерал должен содержать включения и среди них должны преобладать те, которые характеризуют минералообразующие растворы, состав которых подленит изучению (в большинстве случаев исследователей интересуют прежде всего первичные включения); 2) минерал не должен содержать вростков и другого рода примесей, имеющих заметную растворимость. В сущности, эти два условия трудно выполнимы. Случаи отсутствия вторичных включений в минералах крайне редки. Также редки на рудных гидротермальных месторождениях минералы, лишенные вростков и различных примесей. Однако, оценивая на этой стадии соотно-

шение различных генераций включений, а также свойства, состав и количество вростков и примесей, исследователь определяет возможную степень достоверности результатов, которая может быть получена на данном материале.

Выявленные обстоятельства, например состав вростков, позволяют в ходе подготовки материала к исследованию, а также в ходе проведения и анализа водных вытяжек принять особые меры для снижения степени вносимой за их счет погрешности (например, удалить примесь карбонатов путем обработки образца кислотой или особо учесть количества ионов, которые перешли в раствор вытяжки за счет растворимости примесей), а при интерпретации полученных результатов позволят разделить найденные содержания различных компонентов на достаточно достоверные и искаженные за счет наличия в минерале примесей. Влияние вторичных включений на результаты анализа иногда можно значительно снизить, выделяя обломки минерала, обогащенные первичными включениями. Не следует забывать, что при определении соотношений различных групп включений в минералах существенную помощь может оказать получение кривых декрепитационного нагрева, однако использовать эти кривые нужно в сочетании с изучением включений под микроскопом, так как при наличии в минералах мелких поздних включений возможно получение искаженных декрептограмм из-за значительного перегрева таких включений выше температуры гомогенизации без растрескивания.

В работах, претендующих на строго количественное изучение состава минералообразующих растворов, данные указанных микроскопических исследований изученных минералов и меры, принятые с целью снижения величины погрешности, вносимой рассмотренными факторами, должны обязательно приводиться при изложении результатов анализа и на их основании должен обосновываться вывод о степени достоверности этих результатов.

СПОСОБЫ ВСКРЫТИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

В настоящее время существуют два основных способа вскрытия включений для последующего анализа состава жидкой фазы: вскрытие включений посредством растирания исследуемой навески минерала и посредством нагревания ее до температуры растрескивания включений. Извлечение содержимого включений после их вскрытия одним из указанных способов осуществляется путем проведения водных вытяжек из навески, содержащей вскрытые включения.

Вскрытие включений посредством растрескивания

При проведении водных вытяжек возможны два источника ошибок (анализа), действие которых направлено в противоположные стороны. Первый — возможность поступления в раствор вытяжки по-

сторонних по отношению к включениям ионов за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем. Второй источник ошибок — возможная потеря части ионов, содержащихся во включениях, за счет сорбции ионов тонкоизмельченным порошком исследуемого минерала.

Следует ожидать, что при вскрытии включений путем их растрескивания при нагревании возможность возникновения обоих указанных явлений является минимальной. Действительно, при использовании этого метода вскрытия включений для исследования берется сравнительно крупная фракция минерала (более 0,25 мм). Зерна такой крупности большинства природных минералов, обладающих строгой структурой и малой растворимостью, практически не проявляют сорбционных свойств. Навеску минерала, состоящую из таких зерен, легко отмыть. Процессы растворения минерала-хозяина и примесей в нем на крупных зернах должны происходить значительно слабее, чем в случае тонкоистертого порошка. Исходя из сказанного, следует считать, что вскрытие включений посредством растрескивания предпочтительнее, чем вскрытие их растиранием. Однако Э. Роддер [30] еще в 1958 г. показал, что при вскрытии включений посредством растрескивания результаты анализа водной вытяжки из них оказались удивительно низкими по сравнению с данными анализа водной вытяжки, выполненной из растертой навески минерала. Э. Роддер видел одну из причин этого в том, что раствор включений не вымывался из-за слабого раскрытия трещин, возникающих при растрескивании. Проведенное нами [26] сравнение результатов водных вытяжек, выполненных из параллельных навесок одного и того же образца, включения в которых вскрывались различными способами, подтвердили вывод Э. Роддера. Поэтому мы считаем, что использование метода вскрытия включений путем растрескивания неприемлемо при анализе состава жидкой фазы включений, так как это приводит к резкому занижению получаемых результатов.

В последнее время появились работы [10, 22], в которых делаются попытки обосновать достоверность результатов, получаемых при использовании метода вскрытия включений посредством нагревания. Особенно интересным представляется предложенный В.В. Малаховым [10] метод экстрагирования содержимого включений после их термического вскрытия ультразвуком. Однако эти работы только начаты и для обоснования возможности получения достоверных данных при использовании метода вскрытия включений путем растрескивания необходима дальнейшая их разработка. Исходя из общих представлений, вполне можно ожидать, что наложение ультразвука, способствуя извлечению содержимого включений через образовавшиеся при их нагревании трещины, будет одновременно приводить к увеличению растворимости минерала-хозяина и содержащихся в нем примесей.

В силу этого мы считаем, что использование метода вскрытия включений посредством растирания исследуемой навески, при всех присущих ему недостатках, в настоящее время предпочтительнее,

чем метод вскрытия включений путем их растрескивания, который приводит при обычном его использовании (без наложения ультразвука) к резкому занижению получаемых результатов.

Здесь уместно упомянуть о так называемом методе дифференцированной водной вытяжки. Как известно, с помощью этого метода делаются попытки проанализировать раздельно состав жидкой фазы каждой из имеющихся в навеске генераций включений. При этом исследуемую навеску сначала нагревают до температуры растрескивания самой низкотемпературной генерации включений и после этого проводят водную вытяжку. Затем навеску нагревают до температуры растрескивания более высокотемпературной генерации включений и снова проводят водную вытяжку. Эти операции повторяются до тех пор, пока не будут вскрыты все генерации включений.

При таком отношении к методу вскрытия включений путем их растрескивания, какое было высказано нами выше, мы, естественно, считаем метод дифференцированной водной вытяжки неприемлемым для получения строгих количественных данных о составе минералообразующих растворов. При использовании метода дифференцированных водных вытяжек возникает и еще одна опасность — растрескивание низкотемпературных включений может привести к вскрытию образующимися трещинами включений других генераций, что дополнительно приведет к искажению получаемых результатов.

Вскрытие включений посредством растирания

При вскрытии включений посредством растирания обе возможности возникновения ошибок анализа — растворение минерала-хозяина и примесей в нем, а также сорбция ионов порошком исследуемого минерала — резко возрастают.

Для того чтобы избежать ошибок, связанных с первым источником, нами был предложен метод тройных водных вытяжек, сущность которого была описана ранее [25]. В последнее время мы несколько изменили схему расчета количеств ионов, содержащихся в растворе включений, по данным анализа тройных водных вытяжек. Три последовательные вытяжки, как и ранее, мы рассматриваем следующим образом: вытяжка I — основная, содержит ионы, находившиеся в растворе включений, и ионы, поступившие в раствор вытяжки за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем; вытяжка II — промывочная; содержит ионы, находившиеся в растворе включений и задержанные в растертой навеске исследуемого минерала вместе с оставшимся, смачивающим ее раствором первой вытяжки, и ионы, поступившие в раствор вытяжки за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем; вытяжка III — холостая (контрольная), содержит только ионы, поступившие в раствор вытяжки за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем.

Ранее [25] один из авторов настоящей работы предлагал для расчета количеств ионов, содержащихся во включениях, по данным

тройных водных вытяжек поступать следующим образом: вычитать результаты анализа третьей вытяжки из результатов анализа первой и второй вытяжек, определяя, таким образом, количества находящихся в них ионов, содержавшихся прежде во включениях, и полученные результаты двух вычитаний складывать. Однако нетрудно убедиться, что такая схема расчета неверна. Определив в отбираемых для анализа из первой вытяжки аликвотах содержания различных ионов, мы затем рассчитываем их количества в первой вытяжке, исходя из всего взятого для нее объема воды. Таким образом, тот факт, что часть раствора первой вытяжки осталась при ее отделении от навески в колбе, смачивая порошок растертого минерала, не влияет на результаты анализа первой вытяжки (не занимает их). Наоборот, определение количеств ионов, задержанных вместе с остатками первой вытяжки, путем вычитания из результатов анализа второй вытяжки результатов третьей вытяжки и суммирования этих количеств с результатами анализа первой вытяжки неоправданно и завышает результаты анализа первой вытяжки. Поэтому в последнее время для расчета количеств ионов, содержащихся во включениях, по данным анализа тройных водных вытяжек мы производим только вычитание результатов анализа третьей вытяжки из результатов первой. Вторая вытяжка рассматривается как промывочная и ее результаты нигде не учитываются.

Метод тройных водных вытяжек, судя по сопоставлению с результатами криометрического исследования включений [15], позволяет успешно учитывать растворимость минерала-хозяина и примесей в нем.

Количественное изучение величины сорбции различных ионов на порошках минералов с целью учета влияния сорбционных явлений на результаты анализа водных вытяжек представляется весьма трудоемким исследованием. Его проведение затрудняется прежде всего тем обстоятельством, что классический подход требует ведения исследований на порошках строго определенной крупности, так как величина сорбции зависит от величины поверхности сорбента, т.е. в нашем случае — от степени измельчения исследуемой навески минерала, содержащей включения. Однако при проведении водной вытяжки мы не вправе после истирания навески отделить какую-то ее часть определенной крупности, так как взаимодействию с раствором должна подвергнуться вся навеска целиком. В результате вытяжка проводится из всей массы растертой навески, содержащей частицы разной крупности вплоть до тончайшей пудры. Поэтому, чтобы вести исследования в условиях, аналогичных существующим при проведении водных вытяжек, мы вынуждены изучать сорбционные явления на массе растертого порошка минерала, содержащего зерна разной крупности, что может приводить к определенным колебаниям получаемых результатов, зависящим от строгости выполнения условий (влияющих на получение при каждой растирке однотипного в отношении содержания зерен определенной крупности материала). Кроме того, при строгом количественном

изучении сорбции сорбент перед началом исследований следует промыть. Однако промывка растертого образца также нарушает условия, существующие при проведении водной вытяжки, так как в ходе ее вместе с промывными водами удаляется тонкая фракция, а кроме того, могут нарушаться поверхностные свойства порошка.

Величина сорбции зависит от целого ряда факторов: от концентрации раствора и его температуры, от заряда иона и его размера, от числа присутствующих в растворе ионов и т.д. Поэтому классическое исследование сорбционных явлений в достаточно сложной многокомпонентной системе, каковой является раствор водной вытяжки из включений, заключается в установлении характера изменения величины значения сорбции каждого иона раствора в зависимости от состава минерала и всех перечисленных факторов. Как уже указывалось, это исследование очень трудоемко и пока никем не выполнено. По этой причине каждый исследователь, претендующий на получение достаточно точных значений состава минералообразующих растворов, должен количественно оценить роль сорбционных явлений при значениях указанных параметров (состав минерала, температура раствора, число присутствующих в растворе ионов, их концентрация и соотношение и т.д.), существовавших в ходе проведения водных вытяжек.

Для примера приведем результаты выполненного нами исследования сорбции на порошках кварца, флюорита и кальцита при концентрации отдельных ионов в растворе в пределах $1,5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л (т.е. порядка 0,300-0,030 мг-экв на 200 мл вытяжки) и соотношении сумм щелочных и щелочноземельных ионов в пределах от 3,3 до 0,3.

Опыты проводились как с промывкой растертого порошка, так и без их промывки. В первом случае объектом исследования служили природные минералы, во втором - искусственные¹ и природные оптические минералы, лишенные включений. Для исследования сорбционных явлений было приготовлено три стандартных раствора с различным содержанием ионов натрия, калия, кальция, магния и хлора. Исследуемые образцы были подвергнуты дроблению и предварительной очистке, как перед проведением водной вытяжки. Затем образцы растирались. Порошки природных минералов отмывались бидистиллированной водой до отрицательной реакции на все анализируемые ионы либо (в случае кальцита и флюорита) до получения в последовательных промывных водах постоянных значений ионов, входящих в состав порошка минерала, что свидетельствовало о том, что эти ионы поступают в раствор только за счет растворимости минерала. Порошки искусственных и оптических минералов не промывались. После этого к порошку минералов приливались

¹ Искусственные и оптические минералы были нам любезно переданы В.С. Балицким, А.Н. Агеевым и А.Д. Шушкановым, которым авторы выражают большую благодарность.

стандартные растворы, которые выдерживались в контакте с порошком то же время и в тех же условиях, как и в ходе проведения обычных водных вытяжек. Затем растворы отделяли от порошка и анализировали, а из порошка минерала проводили еще две последовательные вытяжки бидистиллированной водой. Результаты изучения сорбции на промытых порошках природных минералов были опубликованы нами ранее [26] и мы будем далее пользоваться ими без ссылки на указанную работу.

При рассмотрении полученных результатов изучения сорбции возникает вопрос, как следует рассматривать данные анализа трех последовательных вытяжек после их взаимодействия с порошками минералов. С одной стороны, эти данные можно рассматривать как результаты последовательного десорбирования удержанных порошком ионов и для определения общих количеств несорбированных ионов суммировать результаты анализа трех последовательных промывок. Но, с другой стороны, при расчете состава минералообразующих растворов по результатам анализа тройных вытяжек мы никогда так не поступаем, а, как говорилось выше, вычитаем из результатов первой (основной) вытяжки данные третьей (холостой) вытяжки. Так как в ходе настоящего исследования нас интересовало прежде всего влияние сорбционных явлений на результаты анализов водных вытяжек, то мы проводили расчет ионов, находившихся в исходном растворе, по этой же схеме, определяя, по сути, не истинную величину сорбции, а ее влияние на получаемые результаты при расчете данных анализа тройных вытяжек¹.

Сорбция ионов порошком кварца. Результаты изучения сорбционных явлений на порошках кварца приведены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 1, сорбция всех ионов увеличивается по мере возрастания их концентрации в растворе. Величина сорбции в абсолютных значениях невелика, но в процентном отношении от введенных количеств достаточно ощутима. Преимущественная сорбция щелочных или щелочноземельных ионов определяется их соотношением. В пределах этих групп ионов согласно законам сорбции лучше сорбируется ион меньшего размера (натрий лучше калия, а магний лучше кальция).

Первое, что сразу бросается в глаза при рассмотрении табл. 2, представляющей результаты изучения сорбционных явлений на непромытом порошке искусственного кварца, — присутствие в первой промывочной вытяжке больших количеств ионов натрия и калия, чем их было в стандартном растворе. Это говорит о том, что искусственный кварц содержал примеси данных элементов, которые перешли в раствор при проведении вытяжки. По этой причине мы ничего не можем сказать о величине сорбции ионов

¹ Так как в нашей прежней работе [26] в ряде случаев результаты анализа трех промывок суммировались, то здесь мы используем эти результаты, пересчитанные по указанной схеме (см. табл. 1, 3, 5).

Таблица 1

Результаты изучения сорбционных явлений на промытом порошке природного кварца (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержания ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,024	0,130	0,125	0,285
Исходный раствор*	0,027	0,022	0,120	0,109	0,266
Сорбция, %	10	8	8	13	7
II стандартный раствор	0,050	0,040	0,065	0,062	0,212
Исходный раствор*	0,040	0,028	0,067	0,062	0,233
Сорбция, %	20	30	0	0	0
III стандартный раствор	0,100	0,080	0,039	0,037	0,267
Исходный раствор*	0,071	0,064	0,039	0,036	0,277
Сорбция, %	29	20	0	3	0

*Расчет по результатам анализа трех промывок.

натрия и калия непромытым порошком искусственного кварца. Зато в этих опытах обнаруживается более существенная сорбция ионов кальция (до 28%) и магния (до 40%), чем в опытах при изучении сорбции на промытых порошках природного кварца. Интересно отметить, что сорбция этих ионов возрастает не с ростом их концентрации, а, наоборот, с ростом отношения суммы щелочных к сумме щелочноземельных металлов. Причина повышенной сорбции ионов кальция и магния в опытах с непромытым порошком кварца остается неясной. На первый взгляд, ее объяснение может быть двояким. Во-первых, непромытый кварц мог обладать более активной поверхностью, во-вторых, высвобождение примесей натрия и калия из кварца могло обуславливать появление участков поверхности, способствующих сорбции щелочноземельных элементов. В пользу этого обстоятельства говорит увеличение сорбции кальция и магния с ростом суммы щелочных металлов в вытяжках. В целом можно сделать следующие выводы: 1) порошок кварца может сорбировать щелочные и щелочноземельные ионы в значительных количествах (до 40-30%); 2) величина сорбции ионов возрастает с увеличением их концентрации; 3) ионы меньшего радиуса сорбируются предпочтительнее; 4) наличие в кварце растворяющихся примесей может способствовать увеличению сорбции ионов.

Сорбция ионов на порошке кальцита. Результаты изучения сорбционных явлений на порошках кальцита приведены в табл. 3 и 4. Как

Таблица 2

Результаты изучения сорбционных явлений на порошке искусственного кварца (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержание ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,030	0,100	0,100	0,260
I промывка	0,052	0,053	0,028	0,096	0,299
II промывка	0,012	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,008
III промывка	0,012	"	"	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,040	0,053	0,098	0,096	0,299
Сорбция ионов, %	0	0	2	4	0
II стандартный раствор	0,050	0,050	0,050	0,050	0,200
I промывка	0,074	0,070	0,036	0,030	0,225
II промывка	0,006	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,006
III промывка	0,006	"	"	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,068	0,070	0,036	0,030	0,225
Сорбция ионов, %	0	0	20	40	0
III стандартный раствор	0,100	0,100	0,030	0,030	0,260
I промывка	0,167	0,106	0,028	0,020	0,290
II промывка	0,012	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,013
III промывка	0,012	"	"	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,155	0,106	0,028	0,020	0,290
Сорбция ионов, %	0	0	7	33	0

видно из табл. 3, сорбция иона натрия возрастает с ростом его концентрации в растворе, достигая 37%. Сорбция иона калия также возрастает с ростом его концентрации в растворе. Однако при равных количествах всех катионов в растворе (II стандартный раствор) калий сорбируется почти полностью. При малых содержаниях иона магния ион кальция сорбируется почти на 30%. С увеличением содержания иона магния последний сорбируется на 40%, а ион кальция остается в растворе.

Более интересная картина обнаруживается при рассмотрении результатов изучения сорбции на непромытом порошке кальцита (табл. 4). Ион магния во всех случаях сорбируется почти полностью, зато ион кальция везде обнаруживается в количествах больших, чем исходные. Интересно отметить, что сумма ионов кальция и

Таблица 3

Результаты изучения сорбционных явлений на промытом порошке природного кальцита (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержание ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,024	0,130	0,125	0,285
Исходный раствор*	0,025	0,022	0,128	0,073	0,273
Сорбция, %	17	8	2	42	4
II стандартный раствор	0,050	0,040	0,065	0,062	0,212
Исходный раствор*	0,042	0,005	0,059	0,063	0,208
Сорбция, %	16	88	9	0	2
III стандартный раствор	0,100	0,080	0,039	0,037	0,267
Исходный раствор*	0,063	0,066	0,028	0,036	0,253
Сорбция, %	37	18	28	3	5

* Расчет по результатам анализа трех промывок.

магния в стандартных растворах очень близка к сумме этих ионов, обнаруженной в результате анализа:

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
I стандартный раствор	0,100	0,100	0,200
Обнаружено анализом	0,172	0,016	0,188
II стандартный раствор	0,050	0,050	0,100
Обнаружено анализом	0,096	0,004	0,100
III стандартный раствор	0,030	0,030	0,060
Обнаружено анализом	0,066	0,004	0,070

Это говорит о том, что ион магния почти полностью сорбируется порошком кальцита, очевидно, по механизму ионного обмена. Сорбция иона натрия уменьшается с ростом его концентрации в растворе и увеличивается с возрастанием абсолютных количеств сорбированного иона магния. То же можно сказать и о поведении иона калия. Однако при равных количествах всех катионов в растворе сорбция иона калия не происходит. Увеличение сорбции щелочных ионов с возрастанием абсолютных количеств сорбированного иона магния, возможно, объясняется тем, что интенсивный ионный обмен между порошком кальцита и магнием приводит к образованию поверхностных вакансий для сорбции ионов щелочей.

Таблица 4

Результаты изучения сорбционных явлений на непромытом порошке оптического кальцита (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержание ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,030	0,100	0,100	0,260
I промывка	0,020	0,013	0,230	0,016	0,290
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,070	Не обн.	0,015
III промывка	"	"	0,058	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,020	0,013	0,172	0,016	0,290
Сорбция ионов, %	33	57	0	84	0
II стандартный раствор	0,050	0,050	0,050	0,050	0,200
I промывка	0,044	0,053	0,156	0,004	0,227
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,064	Не обн.	0,006
III промывка	"	"	0,060	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,044	0,053	0,096	0,004	0,227
Сорбция ионов, %	12	0	0	92	0
III стандартный раствор	0,100	0,100	0,030	0,030	0,260
I промывка	0,107	0,080	0,124	0,004	0,290
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,070	Не обн.	0,011
III промывка	"	"	0,058	"	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,107	0,080	0,066	0,004	0,290
Сорбция ионов, %	0	20	0	87	0

В целом можно сделать следующие выводы: 1) ион магния почти полностью сорбируется порошком кальцита; 2) сорбция иона магния на порошке кальцита носит ионообменный характер, что приводит к тому, что сумма обнаруженных ионов кальция и магния соответствует сумме этих ионов в первоначальном растворе; 3) сорбция щелочных ионов, по-видимому, растет с возрастанием абсолютных количеств сорбированных ионов магния.

Сорбция ионов на порошке флюорита. Результаты изучения сорбционных явлений на порошке флюорита приведены в табл 5 и 6. Как видно из табл. 5, сорбция ионов натрия достигает 20%, а калия - 8%. Абсолютные количества сорбированных ионов магния возрастают с увеличением его концентрации в растворе. При малых содержаниях иона магния он может сорбироваться полностью. Ион кальция практически не сорбируется.

Таблица 5

Результаты изучения сорбционных явлений на промытом порошке природного флюорита (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержание ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,024	0,130	0,125	0,285
Исходный раствор*	0,024	0,022	0,124	0,079	0,266
Сорбция, %	20	8	5	37	7
II стандартный раствор	0,050	0,040	0,065	0,062	0,212
Исходный раствор*	0,044	0,043	0,063	0,047	0,233
Сорбция, %	12	0	3	24	0
III стандартный раствор	0,100	0,080	0,039	0,037	0,267
Исходный раствор*	0,079	0,074	0,053	He обн.	0,277
Сорбция, %	21	8	0	100	0

*Расчет по результатам анализа трех промывок.

При рассмотрении табл. 6, представляющей результаты изучения сорбционных явлений на непромытом порошке искусственного флюорита, видно, что щелочные ионы сорбируются незначительно. Абсолютные количества сорбированных ионов магния также возрастают с увеличением его концентрации в растворе, а при малых содержаниях иона магния он может сорбироваться полностью. Ион кальция не сорбируется.

Здесь также можно отметить, что сумма ионов кальция и магния в стандартных растворах достаточно близка к сумме этих ионов, обнаруженных в результате анализа:

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
I стандартный раствор	* 0,100	0,100	0,200
Обнаружено анализом	0,128	0,056	0,184
II Стандартный раствор	0,050	0,050	0,100
Обнаружено анализом	0,080	0,018	0,098
III стандартный раствор	0,030	0,030	0,060
Обнаружено анализом	0,053	He обн.	0,053

Это, как и в случае с порошком кальцита, говорит о том, что ион магния сорбируется порошком флюорита по механизму ионного обмена.

В целом можно сделать следующие выводы: 1) абсолютные количества сорбированных ионов магния возрастают с увеличением

Таблица 6

Результаты изучения сорбционных явлений на непромытом порошке искусственного флюорита (в мг-экв/200 мл)

Раствор	Содержание ионов				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
I стандартный раствор	0,030	0,030	0,100	0,100	0,260
I промывка	0,033	0,027	0,198	0,058	0,290
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,084	0,002	0,011
III промывка	"	"	0,070	0,002	Не обн.
Пересчет на исходный раствор	0,033	0,027	0,128	0,056	0,290
Сорбция ионов, %	0	10	0	44	0
II стандартный раствор	0,050	0,050	0,050	0,050	0,200
I промывка	0,044	0,053	0,150	0,020	0,214
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,080	0,002	0,004
III промывка	"	"	0,070	0,002	Не обн.
Пересчет на исходный расчет	0,044	0,053	0,080	0,018	0,214
Сорбция ионов, %	12	0	0	64	0
III стандартный раствор	0,100	0,100	0,030	0,030	0,260
I промывка	0,107	0,080	0,123	Не обн.	0,220
II промывка	Не обн.	Не обн.	0,078	"	0,008
III промывка	"	"	0,070	"	Не обн.
Пересчет на исходный расчет	0,107	0,080	0,053	"	0,298
Сорбция ионов, %	0	20	0	100	0

его концентрации в растворе, а при малых содержаниях иона магния он может сорбироваться полностью; 2) сорбция иона магния на порошке флюорита носит ионообменный характер, что приводит к тому, что сумма обнаруженных ионов кальция и магния соответствует сумме этих ионов в первоначальном растворе; 3) сорбция щелочных ионов незначительна (менее 20%) и не проявляет каких-либо закономерностей.

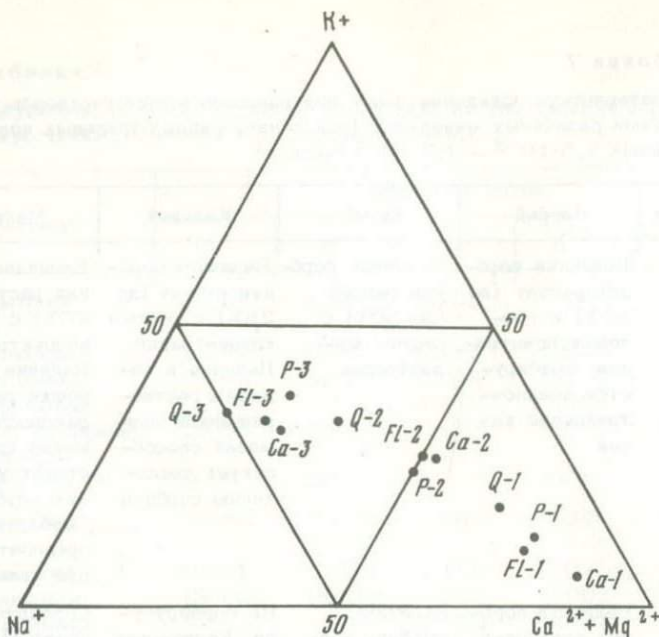
Общая характеристика поведения ионов при взаимодействии растворов с порошками различных минералов, выявленная нами в результате данного исследования, приведена в табл. 7.

Описывая ранее [26] результаты изучения сорбции ионов на порошках промытых природных минералов, мы привели диаграмму составов исходных стандартных растворов и составов этих растворов после их взаимодействия с промытыми порошками природных кварца, кальцита и флюорита. Из диаграммы видно, что сорбция не меняет существенно соотношений ионов в растворах водных вы-

Таблица 7

Характеристика поведения ионов при взаимодействии растворов с порошками различных минералов (при концентрации отдельных ионов в пределах $1,5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л)

Минерал	Натрий	Калий	Кальций	Магний
Кварц	Величина сорбции растет (до 30%) с ростом концентрации. Сорбируется предпочтительнее калия	Величина сорбции растет (до 30%) с ростом концентрации.	Величина сорбции растет (до 28%) с ростом концентрации. Наличие в порошке растворяющихся примесей способствует увеличению сорбции	Величина сорбции растет (до 40%) с ростом концентрации. Наличие в порошке растворяющихся примесей способствует увеличению сорбции. Сорбируется предпочтительнее калия
Кальцит	Величина сорбции достигает 33% и, возможно, зависит от абсолютных количеств сорбированных ионов магния	Величина сорбции достигает 57% и, возможно, зависит от абсолютных количеств сорбированных ионов магния	Не сорбируется. Количество его в растворе возрастают за счет ионно-обменных реакций порошка кальцита с ионом магния	Сорбируется почти полностью (84 - 92%)
Флюорит	Сорбция незначительна (до 12%)	Сорбция незначительна (до 20%)	Не сорбируется. Количество его в растворе возрастают за счет ионообменных реакций порошка флюорита с ионом магния	Абсолютная величина сорбции растет с увеличением концентрации. Относительная величина сорбции лежит в пределах 45-100% (при малых содержаниях сорбируется полностью)



Р и с. 1. Диаграмма составов растворов, исследованных при изучении явлений сорбции на непромытых порошках минералов

P-1, P-2, P-3 - I-III стандартные растворы; Q-1, Q-2, Q-3 - результаты анализа этих растворов после их взаимодействия с порошком кварца; Ca-1, Ca-2, Ca-3 - то же для порошка кальцита; Fl-1, Fl-2, Fl-3 - то же для порошка флюорита

тяжек. Такой же вывод можно сделать из диаграммы, помещенной на рис. 1 и представляющей фигуративные точки составов различных растворов, участвовавших в опытах по изучению сорбционных явлений на непромытых образцах искусственных и оптических минералов.

Таким образом, явления сорбции могут в большинстве случаев не учитываться при решении с помощью изучения состава жидкой фазы включений задач первой группы, не требующих строгой количественной оценки состава минералообразующих растворов.

Однако при выполнении работ с целью строгого количественного определения состава минералообразующих растворов явления сорбции должны обязательно исследоваться и на основании этого исследования должна даваться оценка степени достоверности полученных данных.

АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВКЛЮЧЕНИЙ

В настоящее время, когда происходит бурное и плодотворное развитие различных методов аналитической химии, было бы неверно рекомендовать именно те или другие методы анализа. Их выбор

в каждом конкретном случае определяется как пределами концентраций анализируемых элементов, так и возможностями конкретной лаборатории, в которой проводится анализ. Однако совершенно очевидно, что настало время отказаться от кропотливых, длительных, обычно малочувствительных и требующих значительного количества материала методов так называемой мокрой химии. И самая главная причина, которая заставляет искать новые методы, — это возможность снизить количество анализируемого материала за счет повышения чувствительности методов.

Водные вытяжки из включений в минералах представляют собой сильно разбавленные солевые растворы, по минерализации и составу приближающиеся к группе природных пресных вод типа речных или дождевых. Для того чтобы обеспечить переход из включений в раствор вытяжки достаточного для анализа количества ионов, в настоящее время обычно требуются навески исследуемого минерала 50 г и более. Выделение такого количества чистого минерала, удовлетворяющего описанным требованиям, в большинстве случаев представляет сложную задачу. Именно поэтому современные инструментальные методы анализа наиболее перспективны для анализа водных вытяжек. Высокая чувствительность и экспрессность этих методов позволяют быстро проводить анализ водных вытяжек из малых объемов растворов.

Не давая конкретных прописей и рекомендаций, лишь отсылая читателя в необходимых случаях к соответствующей литературе, мы указываем ниже наиболее перспективные в настоящее время методы анализа водных вытяжек.

Анализ главных катионов (натрия, калия, кальция, иногда магния) наиболее удобно вести методом атомной абсорбции. В табл. 8 приведены данные по чувствительности определения интересующих нас элементов на различных типах атомно-абсорбционных приборов. Из опыта работы известно, что для реально существующих пределов концентраций катионов при применении испарителя с узким отверстием (для уменьшения количества вводимого раствора) возможно проведение одного измерения из 1–2 мл раствора. С учетом параллельных измерений для определения катионов может быть достаточно 10 мл водной вытяжки, что соответствует 3,5 г изучаемого минерала.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) следует применять и для измерения таких малых и редких компонентов, как Si, Rb, Cs, Sr, Ba. Недостаточной является чувствительность ААС для определения бора, весьма интересного компонента некоторых типов гидротермальных месторождений.

Определение главных анионов (бикарбоната, сульфата, хлора, иногда фтора) до сих пор представляет определенные сложности. Только два из них могут быть надежно определены потенциметрически с помощью ион-селективных электродов из малых объемов растворов (не более 5 мл при соответствующих конструкциях ячеек для измерения) при содержаниях не ниже 0,1 мкг/мл. По

Таблица 8

Типичные значения чувствительности определения некоторых элементов в водных растворах методом атомной абсорбции (в мкг/мл)

Элемент	Прибор		Элемент	Прибор	
	Techtron-AA6	Perken-Elmer-603		Techtron-AA6	Perken-Elmer-603
Барий	0,20	0,4	Стронций	0,041	0,12
Кальций	0,013	0,08	Бор	8,4	15,0
Цезий	0,040	0,2	Бериллий	0,016	0,025
Медь	0,040	0,09	Кадмий	0,011	0,025
Литий	0,017	0,035	Свинец	0,11	0,5
Магний	0,003	0,007	Марганец	0,021	0,055
Калий	0,009	0,04	Ртуть	2,2	7,5
Натрий	0,003	0,015			

вопросам, связанным с применением ион-селективных электродов, имеется обширная литература; общие вопросы изложены в работе под редакцией Р.А. Дарста [5].

Для определения бикарбонат- и сульфат-ионов в водных вытяжках могут быть рекомендованы только титриметрические методы, к сожалению требующие значительных объемов раствора. Особенности проведения объемного определения HCO_3^- -иона с $0,01 \text{ HCl}$ в присутствии индикатора Гроага подробно описаны в работе П.А. Крюкова и Н.Е. Шульца [9]. Метод дает надежные результаты при титровании с удалением выделяющейся CO_2 путем продувания инертным газом или воздухом, очищенным от CO_2 , для растворов с концентрацией не менее $0,5-0,1 \text{ мкг/мл}$.

Определение серы в сульфатной форме наиболее надежно проводится титриметрически [21] с использованием металлоиндикатора на ион бария ортанилового К [20]. Нижний предел титруемого количества составляет 10 мкг SO_4^{2-} . Предлагаемая методика специально отработана и широко применяется для анализа природных вод всех типов и атмосферных осадков.

Большой интерес представляет определение в растворах включений серы в сульфидной форме, более реальной для многих типов гидротермальных растворов, чем сульфидная. Целенаправленная работа привела к отработке такой методики [7]. Измерения сульфидных ионов проводят потенциметрически с помощью сульфид-серебряного электрода. Показано, что при 25°C для растворов с $\text{pH } 7,7$ минимум определяемой концентрации сероводорода со-

ставляет 0,2 мкг/мл, для рН 9,7 - 0,1 мкг/мл, при точности 0,05 рС $\text{H}_2\text{S}(\text{M})$. Примеры применения электрода для измерения концентрации сульфидной серы в природных водах опубликованы в работе А.В. Зотова и других [4]. Для предотвращения окисления серы все измерения проводятся в инертной (Ar) атмосфере, при приготовлении водной вытяжки растирание навески минерала (требуется ~2 г) и все последующие операции также проводятся в инертной атмосфере.

Определение редких и рудных элементов в водных вытяжках из включений в минералах с аналитической точки зрения в общем случае не представляет особенно сложной задачи. Значительно труднее надежно отобрать материал для исследования и приготовить раствор для анализа, исключив мешающие влияния примесей минералов, вторичных включений, адсорбции и др. Лишь иногда некоторые из мало распространенных элементов становятся ведущими в процессе минералообразования, а их концентрация повышается почти до уровня основных компонентов растворов. Так, отмечена высокая концентрация лития во многих водных вытяжках из кварца оловорудных месторождений; бора - в кварце и касситерите касситерит-силикатных месторождений [23]. В ряде природных ситуаций отмечается повышение концентрации аммоний-иона в растворах включений. Из перечисленных компонентов *литий* легко определяется как методом ААС, так и пламеннофотометрически. Для определения *бора* может быть рекомендован колориметрический метод с ацетатхинализарином, примененный в работе П.Н. Палея и других [13]; определение *аммония* проводится в специально контролируемых условиях, гарантирующих отсутствие следов аммиака, колориметрически с реактивом Несслера [1].

В большинстве работ по обнаружению *рудных элементов* в растворах включений применялся метод нейтронной активации, один из наиболее перспективных методов определения следов металлов в самых различных объектах [28, 29]. Кроме того, для определения ряда металлов возможно использование полярографических методов анализа. Метод амальгамной полярографии с накоплением был успешно использован для определений Cu и Pb в водных вытяжках из включений [24], метод инверсионной вольтамперометрии для определения золота [3] и серебра [27] в водных и солянокислых вытяжках из кварца золото-серебряных месторождений.

Особо следует сказать о том, что попытки определения в водных вытяжках таких компонентов, как железо, кремний, алюминий и марганец, не могут привести к достоверным результатам. При истирании минерала и вскрытии включений происходит окисление растворенных форм железа и переход его в трехвалентное состояние. Так как при экстракции солей вскрытых включений водой происходит сильное (~1000 раз) разбавление исходного гидротермального раствора, то вследствие гидролиза Si, Al, Fe, Mn выведутся

из раствора в виде гидратированных гидроокисей, что кстати, и наблюдалось в природных условиях при вскрытии крупных включений в кварце пегматитов Вольни. Величины растворимости гидроокисей Fe, Mn, Al, Si в воде при низких температурах крайне низки, поэтому даже сильное разбавление не может способствовать их переходу в раствор и Fe и Al практически никогда не обнаруживаются в растворах водных вытяжек. Обнаружение же кремния, видимо, связано с ошибками, возникающими из-за способности кварца (тонкорастертого) образовывать полукolloидные системы с водой. Тем не менее в ряде работ не только приведены данные по содержанию кремния в водных вытяжках, но они представлены в ионной форме без каких-либо на то доказательств. Даже если бы мы были уверены в достоверности аналитических данных, существование ионных форм кремнекислоты в растворе возможно лишь при $\text{pH} > 8,5$ при 25°C и при $\text{pH} > 9,0$ при 300°C , как это следует из констант диссоциации кремневой кислоты. Столь высокие значения pH , как это указывалось многими авторами, в гидротермальных растворах достигаются редко в основном из-за буферного действия вмещающих силикатных пород.

Вследствие уменьшения величины константы диссоциации угольной кислоты с повышением температуры практически лишены смысла попытки определения CO_3^{2-} -иона в водных вытяжках. Появление карбонатных ионов возможно лишь при $\text{pH} > 8,0$ (25°), $\text{pH} > 9,0$ (200°) и при $\text{pH} > 9,5$ (300°). Величины $\text{pH} > 8,0$ практически не достигаются в разбавленном растворе водной вытяжки (pH которой не должен существенно отличаться от pH используемой воды). Кроме того, если карбонатные ионы и присутствовали в растворе включений, они перейдут в гидрокарбонатные ионы вследствие гидролиза.

Принципиальная невозможность определения методом водных вытяжек таких важных для гидротермального процесса компонентов, как Al, Si, Fe, должна приводить к занижению величин минерализации растворов включений, рассчитываемых по сумме весовых концентраций всех найденных компонентов раствора, что следует иметь в виду при интерпретации данных по водным вытяжкам.

Должна быть унифицирована и форма выражения результатов анализа состава жидкой фазы включений. При строгом полном анализе, когда определена концентрация найденных компонентов в составе минералообразующего раствора, наиболее удобно, на наш взгляд, выражать результаты в граммах на литр минералообразующего раствора. Когда задачей анализа не является строгое определение концентраций ионов в минералообразующем растворе и отсутствуют необходимые для их расчета данные по содержанию воды во включениях, наиболее рационально выражать результаты в миллиграмм-эквивалентах на объем вытяжки. Такая форма позволяет видеть величину ошибки анализа и оценивать количественные соотноше-

ния ионов. Выражение результатов в граммах на 100 г образца является неудачным (так как лишено какого-либо смысла) и не позволяет проводить даже относительные сопоставления найденных количеств ионов.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, необходимая степень достоверности полученных результатов определяется в зависимости от поставленных целей изучения состава жидкой фазы включений. При использовании результатов анализа состава жидкой фазы включений для количественных расчетов различных параметров минералообразующей среды необходима и количественная оценка степени соответствия найденных значений содержаний ионов истинному их содержанию в минералообразующем растворе, т.е. должны быть приведены количественные пределы возможных колебаний найденных величин, связанных с погрешностями исследования, и показано, как эти колебания скажутся на результатах расчета параметров минералообразования.

Очевидно, что степень достоверности полученных результатов зависит от двух основных факторов: от аналитических ошибок, возникающих при определении состава водных вытяжек, и от погрешностей, связанных с их проведением.

Количественно оценить аналитические ошибки достаточно легко, так как, во-первых, для большинства методик они обычно известны, а во-вторых, ошибку анализа можно оценить по строгости удовлетворения полученных результатов закона электронейтральности растворов.

Гораздо сложнее количественно оценить величину погрешностей, связанных с проведением водных вытяжек. Для этого следует количественно учесть все указанные выше возможности возникновения погрешностей: степень смешения растворов исследуемой генерации включений с растворами других включений, степень загрязнения раствора вытяжки за счет растворения минерала-хозяина и примесей в нем и точность введения поправок на эти погрешности с помощью тройной вытяжки и, наконец, степень влияния сорбционных явлений на результаты анализа. Количественная оценка этих факторов не является простым делом, но при систематическом комплексном исследовании включений вполне выполнима.

Только выполнив эту работу и количественно оценив степень соответствия полученных результатов составу минералообразующего раствора, исследователь получает возможность аргументированно утверждать, что результаты можно использовать для строгого количественного расчета параметров минералообразования или только для количественной оценки возможных пределов значений этих параметров, или только для качественного описания их возможных тенденций. В ряде случаев исследователь должен будет прийти к заключению, что полученные данные не позволяют делать какие-либо заключения о параметрах среды минералообразования.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ

Очень часто исследователи забывают, что аналитическая форма компонента может не совпадать с реальной формой его нахождения в растворе при параметрах минералообразования. Как известно, почти каждый элемент в зависимости от конкретных условий может находиться в растворе в различных формах. Однако в большинстве работ формы нахождения компонентов в растворе не рассматриваются, а результаты анализа водных вытяжек без всяких оговорок приписываются минералообразующему раствору. Наиболее ярко это проявляется в отношении серы, состояние которой в водных растворах характеризуется сложным соотношением форм в зависимости от T , Eh и pH среды. В водной вытяжке сера присутствует и определяется (практически всеми известными методами) как сульфат-ион. Однако мы имеем право говорить лишь о концентрации суммарной серы, если из каких-либо источников нам известны условия, позволяющие рассчитать соотношение различных форм серы в минералообразующем растворе.

Реальные формы нахождения элементов в растворах включений и в минералообразующей среде определяются также комплексобразованием. Прочность комплексных частиц, образуемых основными компонентами между собой, невелика, однако она увеличивается с температурой. Существует принципиальная возможность рассчитать состав растворов с учетом комплексобразования по данным о составе растворов включений. Однако долгое время расчеты такого рода были ограничены из-за отсутствия данных, позволяющих определить константы устойчивости комплексов и ионных пар, образованных основными компонентами гидротермальных растворов, для температур выше $100^{\circ}C$. В настоящее время для оценки температурной зависимости констант устойчивости комплексов стало возможным воспользоваться уравнением, недавно предложенным Б.Н. Рыженко [18]:

$$pK_{T,P}^0 = -\frac{298,15}{T} pK_{298,15^{\circ}, 1 \text{ атм}}^0 - \frac{72600 |z_i z_j|}{aT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T,P}} - 0,0128 \right),$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость воды при температуре T и давлении P ; z_i, z_j — заряд частиц продуктов диссоциации; a — сумма радиусов частиц, продуктов диссоциации.

Это уравнение предполагает, что изменение констант диссоциации электролитов с температурой и давлением обусловлено главным образом кулоновским взаимодействием. Имеющийся экспериментальный материал для электролитов показывает справедливость такого допущения. Однако при приближении к критической точке воды необходимо принимать во внимание зависимость параметра a от температуры и давления. Для температур и давлений, удаленных от критической точки воды, представляется возможным принять

параметр a приблизительно равным сумме термохимических радиусов ионов при 25°C.

С помощью ЭВМ на основании этого уравнения можно рассчитывать состав гидротермальных растворов с учетом комплексных форм. Такая работа недавно была проведена одним из авторов этой статьи совместно с Б.Н. Рыженко [19]. С помощью алгоритма, разработанного в МГУ Ю.В.Шваровым, был рассчитан полный состав оловоносных гидротермальных растворов с учетом комплексообразования. Полученные данные свидетельствуют о значительной роли комплексных форм в высокотемпературных водных растворах.

Если исследователь не имеет сведений о форме нахождения конкретных элементов в минералообразующем растворе, то, характеризуя состав последнего, лучше и не придавать им конкретных форм (SO_4^{2-} , Ca^{2+}), а употреблять общие термины — суммарная сера, кальций (без указания валентности) и т.д.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА pH И Eh МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Концентрация ионов водорода и окислительно-восстановительный потенциал среды являются одними из главнейших термодинамических параметров, определяющих возможность переноса и условия отложения рудных компонентов. Поэтому очевидно, насколько важной является возможность оценки этих параметров. Однако имеющиеся в настоящее время данные по кислотности минералообразующих растворов получены в основном косвенным образом. Прямые замеры немногочисленны, так как могут быть выполнены только на включениях достаточно большого размера (не менее 0,12 мм). Между тем знание состава минералообразующих растворов открывает реальный и доступный путь оценки величин pH и Eh , основанный на методах термодинамического расчета.

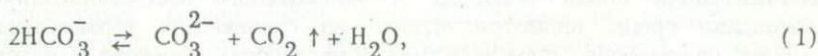
Известно два метода расчета pH : один предложен в работах Б.Н. Рыженко [16, 17] и использует соотношение различных форм угольной кислоты в растворе для температуры минералообразования; второй метод предложен В.А. Дорофеевой и Г.Б. Наумовым [2].

Расчет pH по первому методу основывается на том, что ее величина контролируется в основном карбонатным равновесием. Влияние остальных компонентов раствора учитывается только через зависимость коэффициента активности бикарбонат-иона от ионной силы раствора. Расчет проводится по формуле $H^+ = \frac{pK_T[\text{CO}_2]_{\text{раств}}}{[\text{HCO}_3^-]}$ и

требует наличия данных по содержанию CO_2 и H_2O во включениях, составу жидкой фазы и температуре образования минерала. Точность расчета обуславливается в основном точностью в определении

бикарбонат-иона, концентрация которого в природных минерало-образующих системах варьирует в пределах 0,001-1,0 моль/л, тогда как колебания в концентрации недиссоциированной CO_2 менее значительны - 0,5-5,0 моль/л.

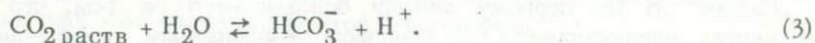
Достоверность определения HCO_3^- -иона в растворе включений по водной вытяжке ограничивается по двум причинам: а) объемный метод позволяет определить лишь суммарную титровальную щелочность раствора; б) при вскрытии включений происходит нарушение карбонатного равновесия вследствие удаления CO_2 . Тем не менее можно показать, что при концентрациях $\text{HCO}_3^- < 1$ мкг/мл в водной вытяжке из полученных данных могут быть рассчитаны содержания HCO_3^- -иона в растворах включений. Так, концентрация других слабых кислот (таких, как кремневая, борная, фосфорная, органические кислоты) значительно ниже, чем концентрация угольной кислоты, а величины pH водных вытяжек (обычно $< 8,0$) делают невозможным присутствие в растворе ионов кремневой кислоты и CO_3^{2-} , о чем было сказано ранее. Следовательно, получаемая величина щелочности раствора может быть приписана HCO_3^- -иону. Поскольку карбонатное равновесие в водном растворе описывается уравнением



удаление газовой фазы приведет к сдвигу реакции (1) вправо с образованием эквивалентного количества ионов CO_3^{2-} вместо HCO_3^- . Однако это не вносит ошибки в результат, так как ионы CO_3^{2-} будут оттитрованы совместно с ионами HCO_3^- . Разбавление раствора должно привести к гидролизу бикарбонат-иона:



Образующиеся гидроксильные ионы также войдут в суммарную величину титровальной щелочности, компенсируя потерю HCO_3^- -ионов. Удаление CO_2 газовой фазы включений влечет потерю той части HCO_3^- -иона раствора, которая создавалась диссоциацией растворенной уголекислоты:



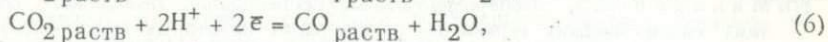
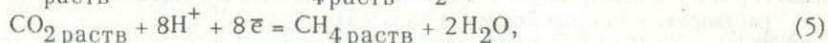
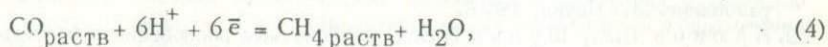
Однако эта доля HCO_3^- , как показывает оценка по выражению степени диссоциации ($\alpha = \sqrt{K_1 / \text{CO}_{2 \text{ раств}}}$), невелика и не превышает 1% общего содержания бикарбонат-иона в растворе. Таким образом, аналитически найденная концентрация должна соответствовать действительной.

Расчет pH вторым методом проводится с помощью ЭВМ и основывается на использовании трех основных соотношений, однозначно

описывающих поведение равновесной системы: закона действующих масс, уравнения материального баланса по основным компонентам, уравнения электронейтральности. При их совместном решении [2] было получено уравнение, с помощью которого можно по валовым содержаниям растворенных компонентов определить pH раствора, а также основные концентрации компонентов и продуктов диссоциации и гидролиза всех присутствующих в растворе кислот и оснований. Таким образом, для расчета на ЭВМ требуются лишь аналитические данные по концентрации основных компонентов раствора. Этот метод, более сложный в расчетной части, имеет два преимущества: он может быть применен для расчета pH как карбонатных, так и некарбонатных растворов и не требует данных по содержанию HCO_3^- , которое автоматически рассчитывается из содержания CO_2 суммарн как продукт диссоциации угольной кислоты в водном растворе.

Величины pH могут быть получены также при расчетах на ЭВМ полного состава гидротермальных растворов с учетом комплексообразования основных компонентов по упоминавшейся выше программе, примененной в работах Б.Н. Рыженко.

Окислительно-восстановительный потенциал может быть оценен по любой из реакций:



если имеются данные о концентрации газов и pH растворов включений. Однако из анализа природного материала следует, что равновесием углекислота - метан легче воспользоваться, поскольку концентрации CO_2 и CH_4 обычно достаточно высоки для их надежного аналитического измерения, а соотношение CO_2/CH_4 практически не зависит от температуры, а следовательно, от условий вскрытия включений в анализе.

Методы исследования состава жидкой фазы включений широко используются в настоящее время исследователями, так как открывают уникальный путь объективного познания состава природных минералообразующих растворов. Однако эти методы еще далеки от совершенства и требуют от исследователя продуманного их использования и реальной оценки их возможностей. Изложив в этой работе основные достоинства и недостатки методов исследования состава жидкой фазы включений, мы хотели не только еще раз сориентировать исследователей, но и призвать их к целеустремленным работам, направленным на повышение достоверности результатов, получаемых с помощью методов исследования состава жидкой фазы включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольнец В.Ф., Сущевская Т.М. Азот в гидротермальном процессе (аммоний во включениях). - Геохимия, 1972, №1.
2. Дорофеева В.А., Наумов Г.Б. Расчет кислотности гидротермальных растворов. - Геохимия, 1974, № 7.
3. Заринский В.А., Чулкина Л.С., Баранова Н.Н. Инверсионное вольт-амперометрическое определение золота (III) в присутствии железа (III). - Журн. аналит. химии, 1977, XXXII, вып. 3.
4. Зотов А.В., Волченкова В.А., Котова З.Ю., Миронова Г.Д. Физико-химические условия современного образования сульфидов мышьяка в кальдере Узон на Камчатке. - В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977.
5. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1972.
6. Ковалишин З.И., Грибанов Б.В., Братусь М.Д., Жовтуля Б.Д. Состав и температура минералообразующих растворов полиметаллического оруденения Береговского Холмогорья. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Изд-во Ростов. ун-та, 1976.
7. Колпакова Н.Н., Миронова Г.Д. Возможность использования сульфидсеребряного электрода в геохимических исследованиях. - Геохимия, 1978, № 12.
8. Косовец Т.Н., Крылова В.В., Шитова В.И., Баркударян Н.Б. Использование палеотемпературных данных для выяснения генетических особенностей золотого оруденения и выявления рудопродводящих структур. - В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
9. Крюков П.А., Шульц Н.Е. О карбонатном равновесии в почвенных растворах. - Гидрогеохимия, 1955, XXIII, № 110.
10. Малахов В.В. Экспериментальные исследования химического состава газовой-жидких включений в минералах некоторых месторождений золота и олова Приамурья: Автореф. дис.... канд. геол.-минерал. наук, 1978.
11. Мельников И.В., Жукова Т.Б., Тимофеев А.В., Штейншнейдер Т.Л. Некоторые особенности изменения химического состава растворов при формировании гидротермальных урановых месторождений. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
12. Наумов Г.Б. Использование результатов анализа газовой-жидких включений и термодинамических расчетов для характеристики рудоносных растворов. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1976.
13. Палей П.Н., Немодрук А.А., Пыжова З.И. Фотометрическое определение бора в цирконии и его сплавах с ниобием. - Тр. Комиссии по аналитической химии, 1960, XI.
14. Пальмова Л.Г., Копнева Л.А., Иванов П.А., Прусков А.М. Физико-химическая характеристика золотоносных растворов. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
15. Рахманов А.М., Хитаров Д.Н. Физико-химические особенности процессов гипогенной минерализации на флюорит-полиметаллическом месторождении Такоб (Южный Гиссар). - В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972.
16. Рыженко Б.Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. - Геохимия, 1963, № 2.

17. Рыженко Б.Н. Физико-химические данные по системе $\text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{MeHCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу. - *Геохимия*, 1963, № 5.
18. Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамического процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. - *Геохимия*, 1974, № 8.
19. Рыженко Б.Н., Суцневская Т.М. Расчет состава оловоносных гидротермальных растворов. - *Геохимия*, 1977, № 7.
20. Саввин С.Б., Акимова Т.Г., Дедкова В.П. Органические реагенты для определения Ba^{2+} и SO_4^{2-} . М.: Наука, 1969.
21. Саввин С.Б., Акимова Т.Г., Дедкова В.П., Варшал Г.М. Определение сульфат-ионов в природных водах и атмосферных осадках. - *Журн. аналит. химии*, 1969, 24.
22. Савельева Н.И., Наумов Г.Б. Анализ методов изучения солевого состава флюидных включений в минералах. - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по термобарогеохимии. Уфа, 1976.
23. Суцневская Т.М. Концентрация редких и рудных элементов в гидротермальных растворах. - В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974.
24. Суцневская Т.М., Синякова С.И., Маркова И.В. Экспериментальные данные о концентрации некоторых рудных элементов в гидротермальных растворах. - *Геохимия*, 1970, № 6.
25. Хитаров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газово-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. II.
26. Хитаров Д.Н., Учамейшвили Н.Е. Исследование ошибок, связанных с разными способами приготовления водных вытяжек. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
27. Чулкина Л.С., Синякова С.М. Инверсионный вольтамперометрический метод определения нонаграммовых количеств серебра с применением электрода из угольной пасты. - *Журн. аналит. химии*, 1969, XXIV, № 2.

УДК 550.84

Н.И. САВЕЛЬЕВА, Г.Б. НАУМОВ

ОСОБЕННОСТИ ВСКРЫТИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ СОСТАВА МЕТОДОМ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

По мере накопления аналитических данных по составу газово-жидких включений в минералах гидротермальных жил, полученных методами водных вытяжек, становится все более ясно, что результаты анализов, выполненных в разных лабораториях разными исследователями, часто весьма существенно различаются между собой. По мере совершенствования аналитических методов, увеличения их чувствительности и точности эти расхождения не сокра-

щаются, а все более и более возрастают. На V Всесоюзном совещании по термобарогеохимии в 1976 г. В.А. Кормушиным были представлены, а позднее опубликованы [4] результаты анализа газового и солевого состава включений в специально приготовленной средней пробе кварца, разосланной в разные лаборатории СССР. Приведенные материалы показали, что до сих пор не существует единой методики определения состава газовой-жидких включений. Особенно большие различия наблюдаются в приемах и методах подготовки водных вытяжек. Так, например, пробы измельчали в сухом состоянии и под слоем бидистиллята в агатовых, яшмовых и фарфоровых ступках, шаровых мельницах и механических истирателях. Размер исходной фракции и степень измельчения проб были весьма различны. Экстрагирование выполняли как в процессе истирания, так и после истирания в колбах и стальной колонке бидистиллированной и дистиллированной водой в количествах 1-5 мл на 1 г пробы. Для приготовления водных вытяжек брали навески 50-500 г. Время экстрагирования варьировали от 30 мин до 16 ч. Фильтровали либо через воронку с пористым фильтром, либо через воронку Бюхнера и плотные бумажные фильтры. Одни исполнители полученный фильтрат упаривали, другие - анализировали без упаривания.

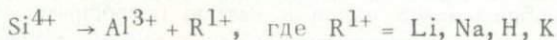
Таким образом, водные вытяжки подготавливали по индивидуальным схемам с применением различных приемов и разнообразной аппаратуры, что не замедлило сказаться на результатах извлечения солей, количества которых в крайних пределах изменялись более чем в 10 раз - от 1,96 до 20,2 мг на 100 г образца. Содержания отдельных компонентов различались в десятки раз. Так, минимальное определение калия составило 0,03 мг, а максимальное - 2,54 мг на 100 г образца. Крайние значения выполненных определений воды в пробе отличались в 12,8 раза.

В работе Н.И. Мязь и Ж.А. Симкив [8] показано, что истирание минерала до состояния пудры существенно влияет на состав водной вытяжки. Переход натрия, калия и других компонентов в раствор происходит по-разному, в зависимости от условий приготовления вытяжек: времени контакта бидистиллята с пробой, температуры процесса, интенсивности взбалтывания и т.д. В результате получаемые значения оказываются не сопоставимыми между собой. Даже небольшие различия в определении отдельных компонентов из макрообъемов водной вытяжки в пересчете на микроколичества воды газовой-жидких включений, определяемые из отдельной навески, приводят к огромным расхождениям в окончательных результатах, соответствие которых природным растворам включений остается неясным. Судя по имеющимся данным, пересчеты анализов водных вытяжек из тонко растертых образцов минералов на количество воды, выделенное из газовой-жидких включений, часто дают завышенные результаты, превышающие значения концентраций, получаемые методом криометрии, или величины произведения растворимости соответствующих твердых фаз, что приводит к абсурдным выводам при интерпретации результатов [9]. В качестве примера можно

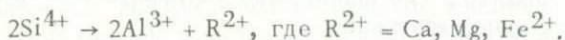
привести результаты определения калия и натрия в кристаллах кварца из кварц-полевошпатовых жил Южного Прибалхашья. Кварц содержит однородные двухфазовые включения без минералов-узников, гомогенизирующиеся при температуре около 170 °С в жидкую фазу. Тщательно отобранная под бинолупой фракция 0,5-0,25 промывалась кислотами, бидистиллятом, высушивалась и растиралась до пудры в яшмовой ступке. Водные вытяжки готовились по наиболее распространенной методике [14] и анализировались на пламенном фотометре. Результаты первых двух последовательных вытяжек складывались, а из суммы вычиталась удвоенная третья вытяжка, обычно принимаемая за "холостое" значение. Вода определялась из отдельной навески после нагревания пробы выше температуры максимума декрепитации по реакции с гидридом кальция. Тщательное соблюдение идентичных условий привело к вполне удовлетворительной сходимости в параллельных определениях, чего нельзя сказать о конечном результате. Полученная таким путем концентрация натрия в растворах включений составила 18,9 мол./кг H₂O, калия 12,0 мол./кг H₂O. Такая огромная концентрация щелочей значительно превышает растворимость соответствующих хлоридов, сульфатов и бикарбонатов при комнатной температуре. Включения с таким содержанием щелочей должны были бы иметь хорошо различимые минералы-узники, чего не наблюдалось ни в одном из сотен просмотренных включений. Подобные казусы нередко можно заметить при внимательном просмотре публикуемых данных [7, 10, 12].

Метод водной вытяжки из растертого минерала предполагает извлечение в промывные растворы только содержимого включений. Это условие может соблюдаться либо при достаточной чистоте самой твердой фазы, либо при высокой селективности экстрагента (в данном случае воды).

Идеальные условия, как правило, не соблюдаются в природных объектах. Анализ наиболее чистых кристаллов кварца обычно устанавливает в них ощутимые количества примесей посторонних элементов, среди которых в наибольших количествах отмечаются Al, Fe, Ti, щелочи и щелочные земли [6,3]. Изоморфное замещение кремния кремнекислородных тетраэдров трехвалентными алюминием или железом происходит вследствие компенсационного изоморфизма по схеме:



или



В результате происходит изменение параметров *a* и *c* решетки кварца и объема его элементарной ячейки. Предполагается, что некоторые ионы могут находиться в структурных каналах, среди которых каналы, располагающиеся параллельно оси *c*, имеют поперечник около 2 Å. Кроме того, в реальных кристаллах кварца

может происходить образование дефект-каналов, связанных с дефектами роста, которые располагаются параллельно и перпендикулярно оптической оси, параллельно граням ромбоздров или по иррациональным направлениям. Они могут иметь сечение 0,02-0,05 мкм и более [6,1]. Все это приводит к появлению значительного количества примесей, посторонних по отношению к теоретической формуле элементов, не различимых при обычных микроскопических наблюдениях. Опубликованные в литературе наиболее тщательные химические анализы чистых образцов кварцев [6, 3] показывают, что содержание в них щелочных элементов может колебаться от нескольких десятитысячных до десятых долей процента. В жильных кварцах гидротермальных месторождений содержание щелочей 0,0 n - 0,1 n % является вполне обычным. Большая их часть не связана с газово-жидкими включениями, которые в этом случае должны быть резко пересыщены по отношению к наиболее растворимым соединениям данных элементов и содержать крупные минералы-узники. Рядовые образцы жильных и рудных минералов, поступающие на анализ методом водной вытяжки, после отборки под бинокулой фракции 0,1 мм в количестве десятков граммов могут содержать и более крупные включения посторонних твердых фаз. Таким образом, материал, поступающий для анализа, не является идеально "чистым" и, помимо растворимых компонентов газово-жидких включений, содержит большое количество посторонних источников определяемых веществ.

Является ли чистая вода селективным растворителем, достаточно полно извлекающим только содержащее флюидных включений и не затрагивающим иных примесей в минерале? Какая доля выделившихся из растворов включений компонентов переходит непосредственно в раствор и какая сорбируется на активной поверхности тонкоистертого материала? Какое количество промывок необходимо для их полного извлечения, учитывая слабые вытеснительные свойства протона воды? На все эти вопросы невозможно ответить без специальных исследований. Результаты дробного извлечения щелочей разными растворителями [13] указывают на наличие в этих процессах сложных явлений, по-разному проявляющихся в различных образцах. Так, например, добавление к чистому кварцу 1% тонкоизмельченной слюды вызвало не увеличение, а уменьшение на 20 - 30% содержания щелочей в водной вытяжке, что указывает на сорбцию ионов калия и натрия природными катионами. Еще сложнее дело обстоит при работе с такими минералами, как кальцит, флюорит, где необходимо учитывать собственную растворимость минерала-хозяина.

При таком положении вполне естественна попытка провести холостое определение, учитывающее солевой фон, создаваемый находящейся в избытке твердой фазой тонкоистертого минерала. В качестве холостого значения было предложено использовать значение третьей водной вытяжки [14]. К сожалению, это предложение, уже вошедшее в практику некоторых исследований, не

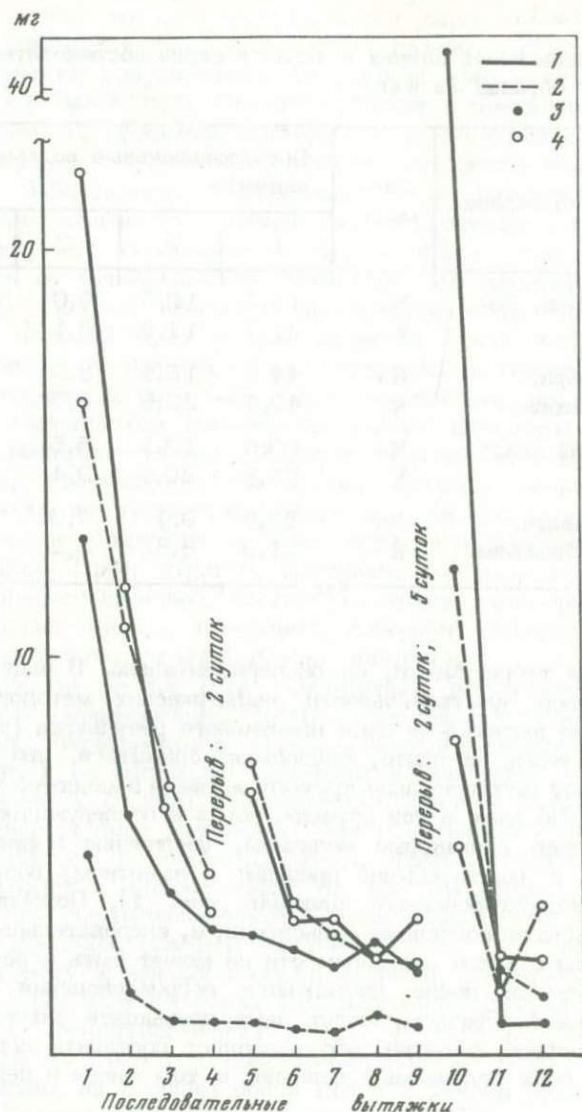
Таблица 1

Содержание ионов натрия и калия в серии последовательных вытяжек образца (в мкг/г)

Характеристика образца	Элемент	Последовательные водные вытяжки			
		1	2	3	4
Дымчатый кварц, Во- лынь	Na	16,2	10,5	6,6	4,5
	K	21,7	11,6	6,1	3,5
Дымчатый кварц, Южное Прибалхашье	Na	44,6	15,1	8,2	3,4
	K	47,4	22,6	9,7	3,3
Молочно-белый кварц, Чукотка	Na	53,6	13,1	5,5	3,9
	K	55,8	20,0	9,4	6,5
Прозрачный кварц, Восточное Забайкалье	Na	23,6	9,7	7,0	4,2
	K	21,3	8,8	5,2	2,0

обосновано ни теоретически, ни экспериментально. В ряде случаев при достаточной чувствительности аналитических методов третья и последующие вытяжки не дают идентичного результата (табл. 1), кривая не выходит на плато, продолжая снижаться, что само по себе исключает использование третьей вытяжки в качестве холостого значения. Но даже в тех случаях, когда в последующих вытяжках повторяются одинаковые величины, увеличение времени контакта пробы с водой обычно приводит к заметному возрастанию количества экстрагированных щелочей (рис. 1). Подобные значения не отвечают состоянию равновесия, и, следовательно, в данном случае ни о какой растворимости не может быть и речи. Значения, полученные после длительного соприкосновения раствора с измельченным образцом, могут даже превышать значения, полученные в первой вытяжке, что позволяет поставить под сомнение природу всех получаемых величин, в том числе и первой вытяжки.

Обычный нисходящий ход кривых содержаний в серии последовательных вытяжек при одинаковых внешних условиях может быть вызван как удалением растворимых солей газово-жидких включений, так и изменением состояния поверхности тонкоизмельченного образца. Первая вытяжка, в отличие от последующих, вымывает соли с огромной поверхности разрушенного образца. Привнос "загрязняющих" компонентов в этом случае может быть гораздо выше. В дальнейшем этот процесс постепенно затрудняется, но не прекращается. Даже после двенадцати вытяжек из образца Волинского кварца



Р и с. 1. Содержание ионов в серии последовательных водных вытяжек из растертых образцов
 1 - K, мкг/г образца; 2 - Na, мкг/г образца;
 3 - кварц Волыни, вытяжки проведены с подогревом на водяной бане; 4 - кварц Восточного Забайкалья, вытяжки проведены без подогрева

было извлечено менее 40% исходного содержания щелочей. Содержание натрия и калия, полученные при полном разложении образцов плавиковой кислотой, составляют для кварца Вольни (в мкг/г): $\Sigma Na = 175$, $\Sigma K = 655$; для кварца Восточного Забайкалья: $\Sigma Na = 450$, $\Sigma K = 1020$.

Приведенные материалы показывают, что основным источником погрешностей при определении концентрации растворов газожидких включений методом водной вытяжки являются не столько аналитические методы определения отдельных компонентов, сколько методы селективной экстракции содержимого включений для их последующего определения. Обычно используемое растирание образца создает огромную поверхность твердой фазы минерала-хозяина, содержащего посторонние примеси не только в газожидких включениях, но и в других "дефектах", характерных для реальных минералов. Абсолютные количества всех этих примесей часто значительно превышают те, что содержатся в интересующем нас микрообъекте - вакуолях, заполненных минералообразующим раствором. Подобного рода погрешности быстро убывают с увеличением размера твердых частиц.

Существует и другой, декрепитационный метод вскрытия включений [11], не связанный с образованием мелкодисперсных частиц. Его опробование с целью определения солевого состава газожидких включений в кварце дало вполне положительные результаты [13]. Нагревание образца до температуры гомогенизации включений способствует переходу в раствор всех содержащихся в них солей, а дальнейший нагрев до температуры взрыва приводит к выбросу содержимого наружу. Если нагревание проводить в закрытой системе, то при этом можно провести определение всей выделившейся воды, а при необходимости и газов. После прогрева образца выше температуры максимума декрепитации охлажденная проба заливается бидистиллятом, обычно в объемном соотношении 1:1, перемешивается в течение 10-15 мин и затем раствор декантируется. В аликвотных частях проводится определение отдельных компонентов. Полученные величины пересчитываются на объем воды, выделившейся из тех же взорвавшихся включений.

При таком способе вскрытия включений возможности извлечения дополнительных количеств микроэлементов из твердой фазы сводятся к минимуму. Скорее можно ожидать неполное извлечение солей из внутренней полости включений за счет капиллярной связи их с поверхностью. Однако визуальные наблюдения механизма декрепитации включений в кварце показывают его взрывной характер, при котором гомогенизовавшийся до взрыва флюид с огромной скоростью выбрасывается за пределы зерна. При таком процессе можно ожидать, что подавляющая часть содержимого включений выбрасывается наружу и потери вещества составят незначительный процент, укладываемый в точности дальнейших аналитических операций. Приведенные ниже данные подтверждают это предположение. Значения концентраций натрия и калия в вы-

Таблица 2

Концентрации NaCl в растворах включений, полученные разными методами

Характеристика образца	Криометрия (в г/кг H ₂ O)		Декрепитация		Растирание	
	интервал	среднее	г/кг H ₂ O	отклонения от среднего по криометрии, %	г/кг H ₂ O	отклонения от среднего по криометрии, %
Дымчатый кварц, Вольнь	30-60	54	37	-32	154	+185
Дымчатый кварц, Южное Прибалхашье	34-82	56	54	-4	371	+562
Молочно-белый кварц, Чукотка	27-78	50	40	-20	255	+410

тяжках, приготовленных двумя выше названными способами, т.е. методом растирания и методом декрепитационного вскрытия включений, сильно отличались (табл. 2). В качестве арбитражного метода использован метод криометрии, позволяющий оценить величину солевого фона без вскрытия включений. Все вариации этого метода подробно описаны в работах [5, 2]. В каждом изучаемом образце кварца замораживалось порядка десяти включений из различных участков и по температурам замерзания растворов включений (температура исчезновения последнего кристалла) определялась их концентрация.

Полученные результаты показывают, что декрепитационное вскрытие позволяет получить величины, хорошо согласующиеся с данными криометрии. Все значения лежат в пределах интервала колебаний отдельных криометрических измерений и отличаются от средних значений по криометрии в пределах первых десятков относительных процентов. Если учесть, что при данной статистике среднее значение по криометрии может несколько отличаться от среднего содержания в образце, то такое совпадение можно признать вполне удовлетворительным. В то же время значения, полученные после растирания образца, во всех случаях превышают результаты криометрических измерений на сотни процентов. Такое завышение еще раз подчеркивает, что процесс растирания образца перед проведением водной вытяжки приводит к дополнительному извлечению щелочей из твердой фазы, которое может в несколько раз превышать уровень определяемой величины.

Следовательно, при анализе содержимого включений в кварцах методом водных вытяжек декрепитационное вскрытие образца ока-

зывается более предпочтительным по сравнению с его растриванием. Последний не даст заметных искажений только в том случае, если концентрация анализируемых компонентов в газовой-жидких включениях значительно выше, чем в твердом субстрате минерала. Это условие, видимо, редко выполнимо при работе с жильными кварцами гидротермальных рудных месторождений.

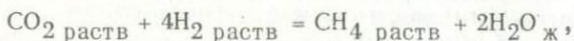
ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьева Н.А., Каменцев И.Е., Франц-Каменский В.А. Колебания параметров элементарной ячейки различного генезиса. - Кристаллография, 1959, 4, вып. 3.
2. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии. - Геол. и геофиз., 1977, № 8.
3. Василькова Н.Н., Соломкина С.Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца. М.: Недра, 1965.
4. Кормушин В.А. Результаты исследований межлабораторной пробы "Кварц-74" в различных лабораториях СССР. - Тр. ИГН АН КазССР, 1976.
5. Мельников Ф.П. Криометрический метод исследования включений образцов минералообразующей среды. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
6. Минералы. Справочник. М.: Наука, 1965, т. 2, вып. 2.
7. Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977.
8. Мязь Н.И., Симкив Ж.А. Методические разработки анализа водных вытяжек. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 4.
9. Наумов Г.Б. Использование результатов анализа газовой-жидких включений и термодинамических расчетов для характеристики рудоносных растворов. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1976.
10. Париров Ю.С. Температуры, составы и свойства рудообразующих флюидов стратиформных месторождений свинца и цинка в Казахстане. - Геол. рудн. месторожд., 1978, № 5.
11. Париров Ю.С., Михалева В.А. Состав и свойства рудообразующих флюидов колчеданно-полиметаллического месторождения Майкаин. - Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1977, № 2.
12. Париров Ю.С., Яренская М.А., Михалева В.А. Особенности формирования колчеданно-полиметаллических руд месторождения Майкаин (Центральный Казахстан). - Геол. рудн. месторожд., 1977, № 3.
13. Савельева Н.И., Наумов Г.Б. Анализ методов изучения солевого состава флюидных включений в минералах. - Геохимия, 1979, № 5.
14. Хитаров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.

И.Б. ИГНАТЬЕВА, О.Ф. МИРОНОВА, Ю.Н. ПАШКОВ

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

Для оценки конкретных параметров природных физико-химических систем важным источником информации являются результаты исследования газовой фазы минералообразующего флюида, законсервированного во включениях в минералах. Установление газового состава позволяет, помимо прямых сведений о концентрациях газовых компонентов и их изменениях во времени и пространстве, определить ряд весьма важных характеристик для правильного понимания физико-химических особенностей минералообразующих растворов. Аппарат термодинамики дает возможность от экспериментально установленных концентраций отдельных газов перейти к их парциальным давлениям, а также рассчитать парциальные давления некоторых других газов, концентрации которых в пробе находятся ниже чувствительности метода анализа. Зная, например, концентрации метана и углекислоты по реакции



легко рассчитать молярную концентрацию водорода, а затем и его парциальное давление.

Соотношение парциальных давлений двух газов, включающих разные степени окисления одного и того же элемента (например, CO_2 и CO или CH_4), дает возможность оценить окислительно-восстановительные свойства системы. Это позволяет проследить изменение минералообразующих растворов при формировании различных парагенезисов минералов, содержащих элементы переменной валентности, и установить зависимость изменения валентности элементов от различных параметров раствора.

Решение этих вопросов возможно только в случае установления концентрации газовых компонентов, т.е. при оценке содержания воды в составе газовой фазы, экстрагированной из включений.

Даже кратко очерченный и не совсем полный круг вопросов, которые могут быть решены с использованием результатов газового анализа включений минералообразующих сред, определяют достоинства метода и высокие требования, предъявляемые к его точности.

Газовая составляющая включений анализируется, подобно жидкой фазе, двумя независимыми путями: путем анализа индивидуальных включений и методами валового анализа. Первой стадией в том и другом случае является вскрытие включений, затем — анализ извлеченного вещества. Содержимое включений извлекается или механическим методом (дроблением, истиранием, раздвливанием минерала) или термическим, когда минерал нагре-

вается до температуры вскрытия включений (температуры декрепитации). Этим стадиям предшествует изучение включений под микроскопом. При изучении газового состава содержимого включений возникает ряд трудностей методического характера как на стадии экстракции газовой фазы, так и при ее анализе. Аналитические трудности определяются, с одной стороны, большим разнообразием компонентного состава газовой фазы во включениях, с другой — ограниченным объемом исходного материала. В процессе экстракции в зависимости от выбранного способа могут возникать искажения состава извлекаемого из включений газа. Природа этих процессов в настоящее время еще недостаточно изучена, поэтому сопоставление результатов анализа газовой смеси, экстрагированной различными способами в различных аналитических ячейках, не всегда возможно с достаточной степенью надежности. Это положение в значительной мере подтверждается результатами анализа пробы "кварц-74" [8]. Отсутствие единой методической схемы изучения газовой фазы включений в минералах и большое число конструкций экстрагирующих устройств, влияющих в различной степени на искажения состава первичной газовой смеси, вызывает необходимость критического рассмотрения существующих методических приемов и аппаратуры с целью выработки рекомендаций по их дальнейшему усовершенствованию и стандартизации.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ

Изучение состава газовой фазы включений для каждого конкретного образца представляет собой методическое исследование, в котором должно обосновываться соответствие результатов анализа истинному составу газовой фазы включений определенного генетического типа. При выяснении условий формирования минерала или парагенетической ассоциации минералов наибольший интерес представляет информация, полученная при исследовании первичных включений. В реальных минеральных образованиях, кроме первичных, присутствуют вторичные включения, отражающие условия процессов, протекавших после образования минералов (перекристаллизация, залечивание трещин, перенаполнение и т.п.). Микроскопия позволяет выявить количественное соотношение первичных и вторичных включений в образце. Это соотношение существенным образом определяет надежность валового анализа газовой фазы, поскольку в этом случае анализируется суммарный газовый состав всех включений, присутствующих в навеске. При относительно большом содержании вторичных включений механическая экстракция газовой фазы, по-видимому, не приемлема для установления количественных параметров минералообразования. Термический способ вскрытия включений можно применить, если разница температур декрепитации первичных и вторичных включений существенна. При этом минерал прогревается до температуры вскрытия вторичных включений с удалением выделившегося газа, и только

после этого вскрываются первичные включения с последующим анализом компонентов газовой фазы.

Предварительное микроскопическое изучение образца помогает определить оптимальный размер фракции в зависимости от размеров включений, а также навеску, определяемую количеством включений, их относительными размерами и характером заполнения. Величина навески в значительной степени зависит от чувствительности применяемого метода анализа. Микроскопия позволяет выбрать наиболее рациональный метод анализа, например выявить объекты для исследования индивидуальных включений. И, наконец, она позволяет выявить присутствие минеральных компонентов, которые в процессе нагревания могут разлагаться с выделением газовой фазы (например, карбонаты).

ВСКРЫТИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ

Любой метод извлечения флюида ведет к изменению его газового состава, вследствие резкого падения давления при вскрытии включений. На эту опасность указывалось в статье А.А. Конева и И.К. Бекман [7], где цитировалась работа А.И. Эллиса, который расчетным путем показал, что снятие давления от 1 кбар до 1 атм без изменения температуры в системе $H_2O-CO_2-S_2-H_2$ с мольным отношением 100:10:2:1 ведет к увеличению содержания водорода и появлению монооксида углерода в связи с внутренними обратимыми реакциями (в основном в связи с окислением серы).

При анализе индивидуальных включений флюид извлекается механическим путем — высверливанием или прокалыванием включений, а также раздавливанием пластинки или тонкого скола минерала. При термическом методе включения вскрываются при температуре, близкой к температуре кристаллизации, и газовый состав больше соответствует газовому составу флюида, чем при механической экстракции; вместе с тем искажения газового состава, связанные с перепадом давления при вскрытии включений, при термическом методе могут быть выше. Для получения более достоверных данных об условиях минералообразования необходимо провести комплексный анализ содержимого газовой и жидкой фаз включений в строго фиксированных равновесных условиях. Эти результаты должны быть пересчитаны в соответствии с условиями минералообразования (P, T), установленными другими методами. Но практически осуществить это трудно. Исследователи часто ограничиваются только анализом газовой фазы, прослеживая изменения газовых компонентов, что заставляет с осторожностью интерпретировать получаемые результаты, учитывая ошибки, присущие не только и не столько методам анализа, сколько методам вскрытия включений.

Вопрос о методе извлечения газовой фазы особенно остро встает при валовом анализе. Здесь, помимо общего недостатка, разоб-

ранного выше, методам вскрытия присущи ошибки, которые ставят под сомнение многие результаты, публикуемые в литературе, и пути расчетов, предложенные ранее. При валовом анализе берется навеска для однократного определения или большая навеска, когда извлекаемые газы собираются в какой-то емкости и анализируются параллельными порциями. Второй путь реален в том случае, когда количество чистого, пригодного для анализа вещества не ограничено. Остановимся подробнее на всех этих методах.

Механический метод вскрытия включений

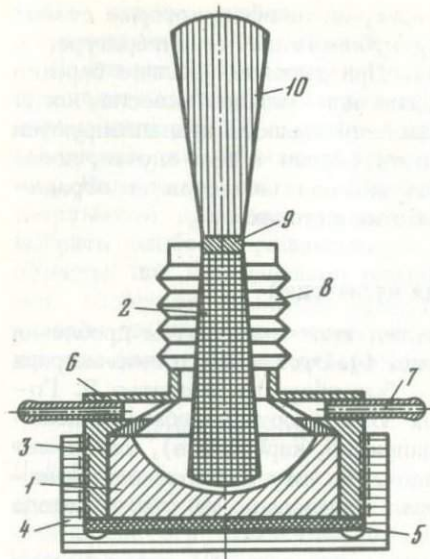
Широко распространен метод вскрытия включений путем дробления в шаровой вакуумной мельнице (рис. 1). Этот метод в течение ряда лет применялся М.М.Элинсон [29] и был обсужден в статье Р. Гогуэла [32]. Последний указывал на возможность разложения некоторых минералов при дроблении (например, карбонатов), что может вызвать появление посторонних газов. На эту же опасность указывала Н.А. Шугурова [24], которая отказалась от этого метода вскрытия по следующим причинам.

1. При измельчении минерала вскрываются включения не только самого минерала, но и корпуса мельницы, и анализируемые газы оказываются представленными смесью газов различного происхождения.

2. При истирании обнаружены явления интенсивного выделения водорода, количество которого намного превышает содержание его в газово-жидких включениях. На это же указывалось в статье В.А. Калужного и других [6]. Применяемая авторами электромагнитная вакуумная ступка, присоединяемая непосредственно к напускной системе спектрометра, позволяла измельчать пробы весом до 3,0 г, а также вскрывать отдельные включения. Для образцов, где анализами отдельных включений водород не обнаружен, валовые анализы показали постоянное его присутствие, достигающее иногда 30%. Дробление в ступке с фарфоровым вкладышем привело к уменьшению содержания водорода в несколько раз. Этим результатом авторы подтверждают предположение о влиянии металла ступки на образование водорода.

В последующих работах [30, 5] было описано явление, возникающее при истирании, которое может существенно изменить не только количественный, но и качественный состав газовой фазы. Речь идет о сорбции газа на поверхности минерала, активированной и сильно увеличенной в результате истирания. Это относится в первую очередь к таким компонентам, как вода и углекислота, величина сорбции для которых на кварце и базальте соизмерима с их содержанием в газово-жидких включениях. Показано, что при повышении температуры от 25 до 110°C эта величина для H_2O и CO_2 уменьшается, но остается значительной, для других компонентов становится практически ничтожной. Вопрос о количественной зависимости величины сорбции от температуры и при-

Р и с. 1. Вакуумная ступка



1 - агатовая ступка; 2 - агатовый пестик; 3 - верхняя крышка корпуса; 4 - нижняя крышка корпуса; 5-6 - прокладки; 7 - штуцера; 8 - сильфон, 9 - уплотнители; 10 - рукоятка

роды истираемого минерала для каждого газового компонента требует самого тщательного изучения.

В случае, если в составе высвобожденной газовой смеси присутствуют химически активные газы, такие как H_2S , SO_2 и O_2 , следует учитывать возможность их взаимодействия с металлическими частями внутренних поверх-

ностей экстрагирующих устройств. Поэтому при анализе на эти компоненты следует избегать их соприкосновения с металлическими частями как экстрагирующих устройств, так и приборов для анализа.

Таким образом, основные искажения газового состава при механическом методе вскрытия включений могут явиться следствием как процессов сорбции на поверхности измельченного минерала, так и выделения посторонних газов, в первую очередь, водорода. При работе этим методом следует отдавать себе полный отчет в этих ошибках и по возможности их учитывать.

В настоящее время метод применяется во многих лабораториях, но в литературе подробно описана лишь первая конструкция шаровой вакуумной мельницы, предложенная М.М. Элинсон и Ф.М. Чистяковым [29]. Дальнейшим усовершенствованием этой мельницы явились виброистирающие устройства (вибростаканы), применение которых позволило сократить навеску минерала от 500 до 50 г и время истирания - от 60 до 4 мин. В связи с проблемой выделения водорода М.М. Элинсон были проведены специальные исследования, приведшие ее к выводу о том, что водород возникает за счет разрушения гидридов легколегирующих добавок (Ti, Cr, Ni, Mn) при соударениях стальных шаров с поверхностью мельницы. Стальные шары в вакуумной мельнице были заменены на ситалловые, что привело к уменьшению количества выделяющегося водорода.

Позднее разработанный М.М. Элинсон микродегазатор [27] для исследования образцов весом 0,1-1,0 г представлял собой агатовую ступку с агатовым пестиком. Слабым местом микродегазатора было сальниковое устройство для передачи механической на-

грузки на пестик, через которое в процессе измельчения был возможен подсос воздуха. Этот недостаток устранен в новой конструкции вакуумной ступки, разработанной в Отделе геохимии ИГЕМ АН СССР (см. рис. 1). Механическая связь ступки с пестиком осуществляется через металлический сиффон.

Ступка подключается непосредственно к хроматографу и измельчение навески производится в атмосфере инертного газа-носителя. Анализ выделенного газа ведется как путем продувки всего объема ступки, так и дозами, в которых однородность распределения газовой смеси обеспечивается сиффоном и шариковыми клапанами на штуцерах.

Для извлечения газов из микровключений И.Н. Толстихиным и Э.М. Прасоловым [20, 21] разработаны несколько приборов для различных видов анализа. Высоковакуумный давитель применялся для извлечения газов из образцов, содержащих сравнительно крупные включения; образец помещался в ступку и раздавливался пестиком с помощью винтового пресса, пестик и ступка соединялись посредством сиффона и одного разъемного ножевого уплотнения. Высоковакуумный истиратель применялся для высокочистого тонкого истирания образца в ступке, вращение которой в вакууме осуществлялось криволинейным строением в "оплетке" из сиффонов, давление пестика на пробу также передавалось посредством сиффона. Электромагнитный дробитель применялся для измельчения сравнительно больших навесок образцов (до 10 г) посредством их разрушения в вакуумной ступке пестиком, поднимавшимся (и ускорявшимся при падении) внешним электромагнитом.

Для механического разрушения образцов в вакууме показана возможность применения оптических квантовых генераторов [16].

Термический метод вскрытия включений

При этом методе особые требования предъявляются к чистоте анализируемого материала: недопустима работа с минералами, будь то минерал-хозяин или его примеси, которые при нагреве до рабочих температур разлагаются с выделением газообразных продуктов.

Перед анализом материал должен быть промыт кислотой и затем тщательно отмыт от нее водой. Навеску необходимо высушить и путем нагревания в вакууме или в токе инертного газа освободить от сорбированных поверхностью газов.

Аналізу предшествует снятие декрептограммы, которая определяет навеску и температурные условия анализа. С помощью декрептобарических характеристик надежно устанавливаются температурные области вскрытия включений различных генетических типов, а также интервалы, в которых происходят газы-деления, не связанные с разрушением включений (например, разложение карбонатов и т.п.).

По сравнению с механическим методом термический имеет то преимущество, что позволяет вести поинтервальный нагрев и, таким образом, разделять газовую фазу для разновозрастных групп включений. Особо важным достоинством термического метода вскрытия, на наш взгляд, является возможность вместе с другими газами выделять для аналитических определений также и H_2O , что позволяет сравнивать результаты анализа в концентрациях. Метод не требует специальной аппаратуры, а применяемые приспособления будут рассмотрены одновременно со способами ввода газов в прибор и их анализа.

В литературе есть сведения, что для полного газовыделения необходимо время прогрева 20 мин [35] или 1-1,5 ч [10]. В работе Ф.А. Летникова и других [10] рекомендуется значительный перегрев сверх температуры образования. Так, для минералов гидротермального генезиса автором берется температура 700-800°C. В более ранней работе того же автора [10] было показано изменение газового состава флюида в зависимости от температуры пробоотбора: при 200-300°C газовая смесь содержала только H_2O и CO_2 , при 400-600°C количество CO_2 увеличилось и появились CO , H_2 и CH_4 . Детальное изучение газовой фазы при нагревании пирита и кварца [9] показало, что с повышением температуры возрастает содержание углекислого газа и появляются новые компоненты, в первую очередь - метан. Эти и другие литературные данные, а также собственные химические анализы флюидных включений в кварцах разного генезиса, качественные люминесцентно-битуминологические определения, опыты с растертыми образцами с прокаливанием их в атмосфере кислорода [17] позволили говорить авторам о широком распространении углеродистого вещества. Оно часто присутствует в таких количествах, что визуальными и простыми микроскопическими наблюдениями не устанавливается. Однако при термической диссоциации эти углеродосодержащие вещества могут давать, как показали некоторые предварительные опыты, количества воды и угольной кислоты, соизмеримые с их содержанием во включениях, а также являются источником целого ряда метастабильных соединений. Присутствием органического вещества можно объяснить тот факт, что при термическом вскрытии включений состав газовой фазы меняется с температурой и со временем.

Наибольшие сомнения вызывают результаты газовой фазы пород. При нагреве их необходимо считаться с различными реакциями между выделяющимися газами и компонентами пород. В работе [35] была показана возможность появления водорода вследствие окисления железа за счет воды:



При температуре выше 950°C равновесие смещается влево, содержание водорода в газовой смеси падает, а воды - растет.

Было показано также, что количество CO увеличивается с ростом температуры (до 1000°C) с увеличением содержания CO₂ и (или) H₂, что может быть связано с реакцией



Но при температуре порядка 1000°C, когда по реакции (1) водород начинает расходоваться на восстановление Fe³⁺, реакция (2) также смещается влево, что ведет к падению содержания CO и увеличению CO₂. При этих температурах окись углерода сама может восстанавливать Fe³⁺, являясь также источником CO₂.

В работе [7] показано, что содержание главных летучих компонентов - H₂O и CO₂ при термическом анализе пород прямо зависит от количества минералов, включающих эти летучие в свой состав: биотита, амфибола, канкринита, кальцита, цеолитов и т.п.

В последнее время исследователи часто используют данные химического анализа для термодинамических расчетов условий минералообразования. Так, расчет окислительно-восстановительного потенциала ведется по какой-либо паре газовых компонентов, где один и тот же элемент находится в разновалентных формах. Чаще всего берется пара CO₂-CH₄. Если включения вскрываются термически, исходный материал обязательно должен быть проверен на присутствие органического вещества, в противном случае следует применить механический метод извлечения газов.

Рассмотрев основные методы вскрытия включений, следует сказать, что при выборе того или иного пути необходимо исходить из поставленной задачи. Оптимальным, по-видимому, является сочетание обоих путей и последующее сопоставление результатов. Такой путь очень трудоемок, но он необходим, когда поставлена задача наиболее полно охарактеризовать газовый состав флюида. Когда прослеживается изменение отдельных компонентов, ход анализа можно упростить. При определении H₂O и CO₂ и механический, и термический методы вскрытия включений могут дать весьма существенные ошибки, противоположно направленные. Однако при декрепитационном методе в случае присутствия органического вещества ошибку можно примерно оценить, ведя параллельно анализ растертой, промытой водой навески. По углеродсодержащим компонентам наиболее достоверные данные можно получить, применяя механический метод, так как сорбция этих компонентов незначительна [35, 30]. В то же время при термическом методе следы органического вещества могут быть единственным источником этих компонентов, но исследователи приписывают их включениям и используют эти результаты при расчетах окислительно-восстановительных потенциалов. Для таких газов, как азот и гелий, оба метода вскрытия не имеют особых ограничений.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Анализ газовой фазы индивидуальных включений

До недавнего времени единственным методом был воллометрический. Суть его состоит в том, что извлеченный из включений газ пропускается последовательно через ряд специфических поглотителей, и по уменьшению размера газового пузырька вычисляется содержание того или иного газового компонента. Результаты представляются в объемных процентах. Этот метод, используемый в Институте стекла, впервые для анализа газов индивидуальных включений в минералах был предложен И.Н. Масловой [12], затем использовался и усовершенствовался в работах Н.А. Шугуровой [25]. Ею была разработана методическая схема на основные газовые компоненты: сумму кислых газов (H_2S , SO_2 , NH_3 , HF , CO_2), O_2 , CO , H_2 , тяжелые углеводороды и азот в сумме с инертными газами. Для этого был усовершенствован подбор поглотителей для селективного поглощения перечисленных газов, выбор индифферентных жидкостей для записания и хранения извлеченных газов и выбрана наиболее рациональная последовательность в проведении операций по разделению компонентов газовой смеси.

Точность воллометрического метода зависит прежде всего от точности замера диаметра газового пузырька и степени искажения сферической формы газовой-жидких включений. Возможные источники ошибок при выполнении такого рода анализа рассмотрены в работе В.Т. Славянского [19]. Им отмечены, в частности, ошибки, связанные с неточным измерением диаметра пузырей, которые оцениваются в 3-5% (для пузырей диаметром 40-60 мкм) и 10-20% (для диаметра 20 мкм).

Основным недостатком метода является невозможность определения воды, т.е. получение лишь относительных количеств газа.

В последнее время в лаборатории В.А. Калюжного для анализа газовой фазы единичных включений используется масс-спектрометрический метод [6]. Обладая бесспорными преимуществами в отношении чувствительности в определении компонентов, метод не может пока получить широкого распространения из-за аппаратной сложности и трудоемкости анализа. К недостатку относится трудность разделения газов с близкими массами (CO и N_2 , CO_2 и N_2O и др.) и определения воды.

Возможность анализа индивидуальных включений ограничена по ряду причин.

1. Необходимо наличие крупных включений, чтобы иметь возможность извлечь и проанализировать содержимое отдельного включения.

2. Проведение параллельных определений затруднено тем, что концентрации и даже состав флюида от включения к включению различны.

3. Сложность проведения анализа, связанная с ограниченным количеством вещества.

Валовый анализ газовой фазы включений

Обычный минералогический материал далеко не всегда дает возможность работать с индивидуальными включениями. Чаще приходится иметь дело с мельчайшими включениями или непрозрачными минералами. Необходимы методы анализа, которые могли бы стать массовыми, т.е. отвечать таким требованиям, как: а) простота и доступность оборудования, б) несложность работы, в) высокая скорость анализа, г) возможность анализа непрозрачных минералов и минералов с рядовыми включениями. Поэтому гораздо большее число исследователей привлек валовый анализ газов. Метод заключается в определении суммарного состава газовой фазы, извлеченной из навески минерала [4, 18, 22, 26].

М.Г. Гуревичем [4] была разработана установка, в которой прибор для общего анализа газов (типа ВТИ) был совмещен с вакуумной приставкой для отдельного определения инертных газов. Минимальный объем анализируемой пробы 5–10 см³. Общий анализ газа включал определение следующих компонентов: O₂, H₂, CH₄ и тяжелые углеводороды, CO, CO₂ и кислые газы, азот в сумме с инертными газами. Чувствительность определения 0,05%. Вакуумная часть прибора позволяла разделить инертные газы на азот, легкую фракцию (He + Ne) и тяжелую (Ar + Kr + Xe) и определить их с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ %.

М.М. Элинсон разработан низкотемпературный газоанализатор для отдельного определения кислых газов (CO₂, H₂, SO₂, Cl₂) [27] с чувствительностью анализа 0,01 мм³. Для более полного анализа газовых компонентов включений установка должна использоваться в сочетании с другими приборами.

Все эти методы обладают недостатками, присущими волнометрическому анализу, которые были рассмотрены выше. Это в первую очередь ограниченная чувствительность и невозможность определения воды.

Более точным и перспективным методом анализа газов является метод газовой хроматографии. Суть метода в том, что компоненты разделяемой смеси перемещаются с потоком инертного газа (газ-носителя) по колонке с сорбентом. Разделение возникает вследствие разницы в сорбируемости или в кинетике сорбции и десорбции компонентов газовой смеси. Разделенные газовые компоненты по выходе из хроматографической колонки попадают в детектор, который реагирует на присутствие в газе-носителе компонентов исследуемой смеси и выдает сигналы, пропорциональные их количеству. Сигнал записывается потенциометром в виде кривой, состоящей из ряда пиков и называемой хроматограммой. При неизменных условиях анализа (температура колонки, сорбционные свойства наполнителя, газ-носитель и его скорость и др.) время удерживания компонента является основным признаком, по которому в хроматографическом анализе дается качественный состав смеси. Основой для количественного расчета компонентов служит площадь пиков хроматограммы или их высота.

В современных газовых хроматографах широко используется детектор по теплопроводности катарометр. Он обладает удовлетворительной чувствительностью и универсальностью, реагирует на все компоненты, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. Теплопроводность веществ снижается с увеличением размеров молекул. Водород, молекулы которого имеют минимальные размеры, характеризуется максимальной теплопроводностью. За ним следует гелий. Максимальная чувствительность катарометра достигается при использовании в качестве газа-носителя именно этих газов. Принцип действия катарометров основан на изменении теплопроводности газа-носителя при появлении в нем определяемых компонентов. Изменение теплопроводности изменяет теплоотдачу с нитей детектора и, следовательно, их температуру, что, в свою очередь, вызывает изменение их сопротивления. В результате нарушается электрическое равновесие моста, плечами которого являются нити катарометра. Возникшая разность потенциалов регистрируется в виде сигнала детектора.

Для углеводородных компонентов предпочтительнее использовать пламенно-ионизационный детектор, основанный на изменении электропроводности пламени водородной горелки.

Детекторы-плотномеры просты в устройстве и не требуют предварительной калибровки, но по чувствительности значительно уступают первым двум детекторам.

Для компонентов газовой фазы включений наиболее удобен детектор по теплопроводности - катарометр. Выбор газа-носителя в этом случае должен быть сделан с учетом данных по теплопроводности газов. Некоторые из этих данных приведены ниже.

Значения коэффициентов теплопроводности $\lambda \cdot 10^5$ кал/см²·сек·град

Водород	40,0	Оксиген	5,42
Гелий	33,6	Углекислый газ	3,38
Метан	7,3	Этан	4,30
Кислород	5,8	Аргон	4,00
Азот	5,68	Сероводород	3,04

Существует большой выбор сорбентов, пригодных для разделения различных газовых смесей. В работе [28] впервые предлагалось применение газохроматографического метода для анализа газов включений. На активированном угле марки СКТ определялись водород, углекислый газ, метан и кислород. В работе отсутствовало определение воды, что значительно снижало ценность получаемых данных. Этот недостаток был вызван тем, что до недавнего времени вода не поддавалась прямому хроматографическому определению. В последнее время в практику газовой хроматографии стали широко входить полимерные сорбенты (порапаки, полисорбы и др.), при использовании которых вода быстро элюируется из колонки и дает хорошие пики. Возможность применения метода газовой хроматографии с полисорбом в качестве наполнителя для разделения смеси газов

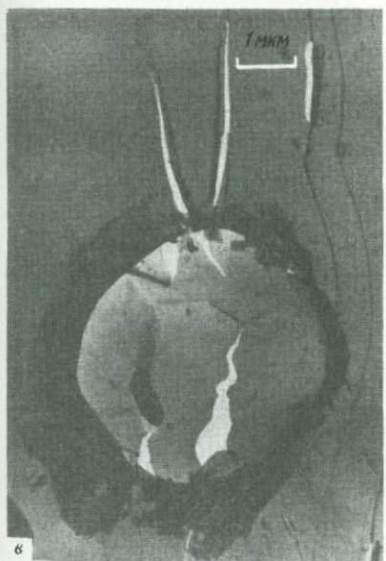
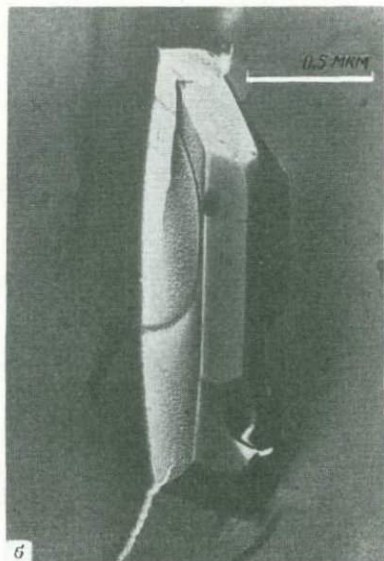
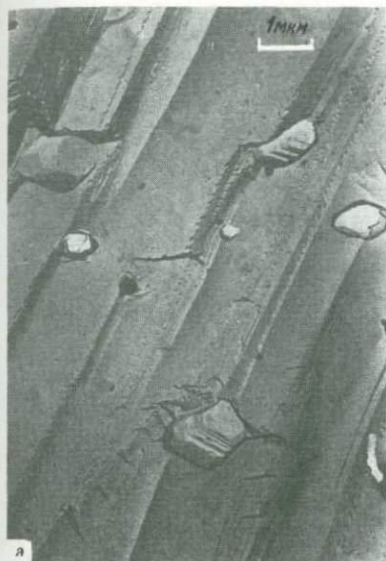
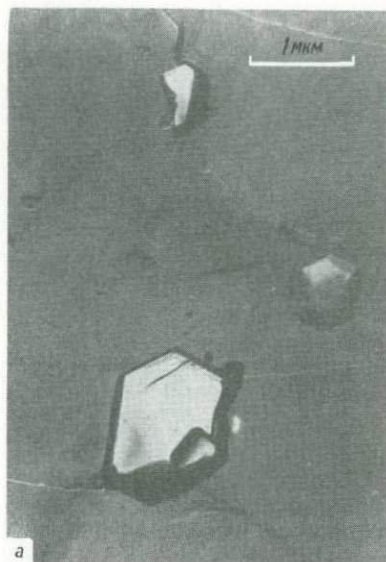


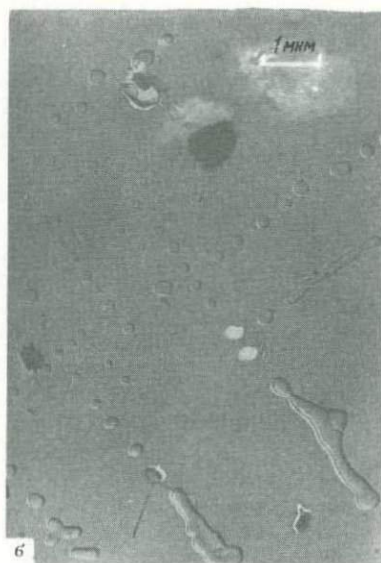
ТАБЛИЦА I

Вскрытые вакуоли различной конфигурации на поверхности минералов (угольно-желатиновая реплика)

a - округлые вакуоли в сфалерите; *б* - вакуоли вытянутой формы в касситерите; *в*, *г* - вакуоли в кварце округлой и неправильной формы



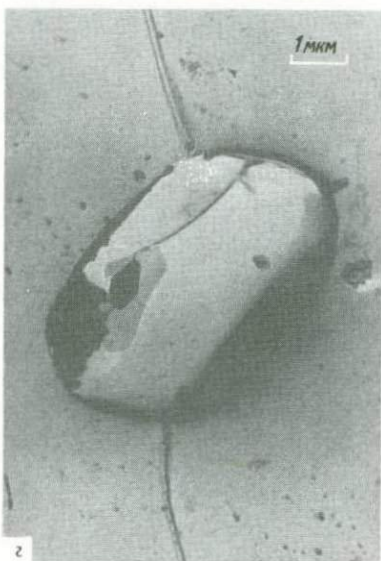
а



б



в



г

ТАБЛИЦА II

Сколы касситерита и кварца со вскрытыми вакуолями и раскристаллизованной жидкой фазой (угольно-желатиновая реплика)

а - вакуоли гексагональной огранки с минералами-узниками внутри (касситерит); б, в - раскристаллизованная жидкая фаза, выброшенная из вскрытых вакуолей при сколе касситерита (б) и кварца (в); г - вскрытая вакуоль с минералами и агрегатами-узниками внутри (касситерит)

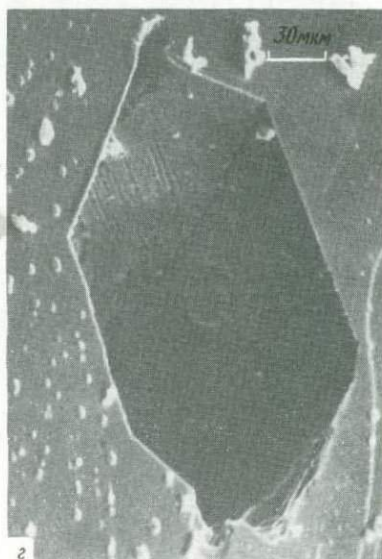
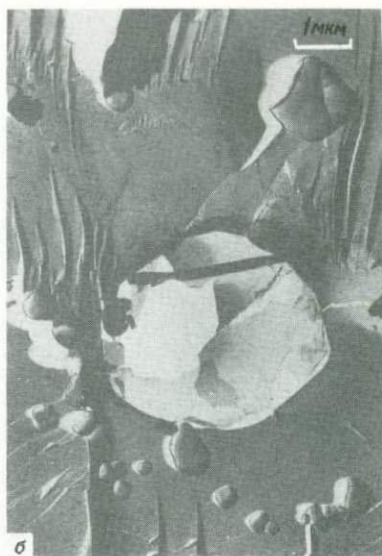


ТАБЛИЦА III

Вскрытые вакуоли на поверхности касситерита (а), кварца (б), обсидиана (в) и сфалерита (г)

а, б - решлика с извлечением минералов-узников; в - цепочный характер распределения вакуолей в образце (сканирующая электронная микроскопия); г - строение внутренней полости вскрытой вакуоли (сканирующая электронная микроскопия)

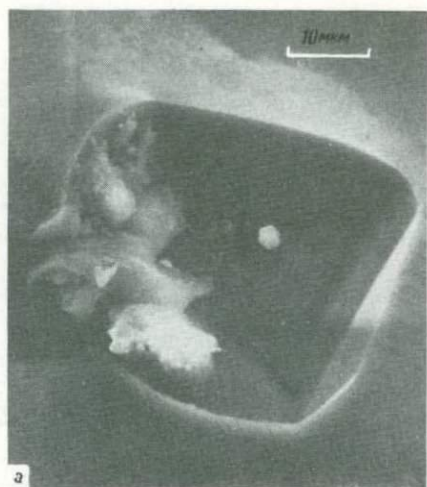


ТАБЛИЦА IV

Строение внутренних полостей вскрытых вакуолей, выявленное в сканирующем электронном микроскопе

a, б – вакуоли с минералами-узниками внутри (кварц); *в, г* – игольчатые сростки (*в*) и губчатые шаровидные образования (*г*) внутри вакуолей обсидиана

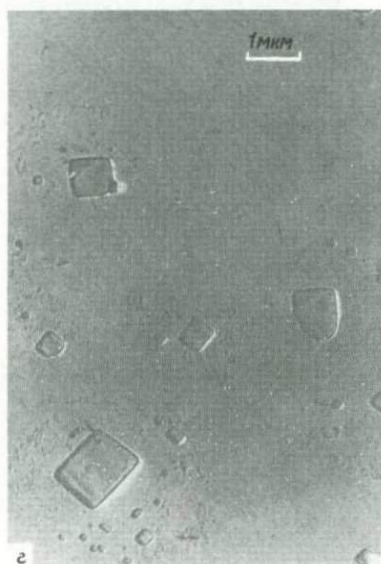
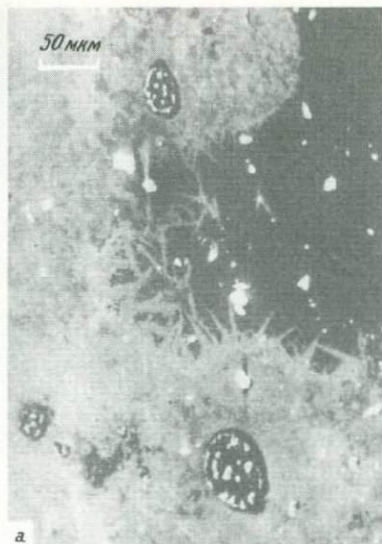


ТАБЛИЦА V

Раскристаллизованная жидкая фаза, выброшенная на поверхность скола при вскрытии вакуолей

а, б - дендритовидный (*а*) и каплевидный (*б*) характер распределения раскристаллизованной жидкой фазы на поверхности обсидиана (сканирующая электронная микроскопия); *в, г* - дендритовидный (*в*) и каплевидный (*г*) характер распределения раскристаллизованной жидкой фазы, выявленной в просвечивающем электронном микроскопе

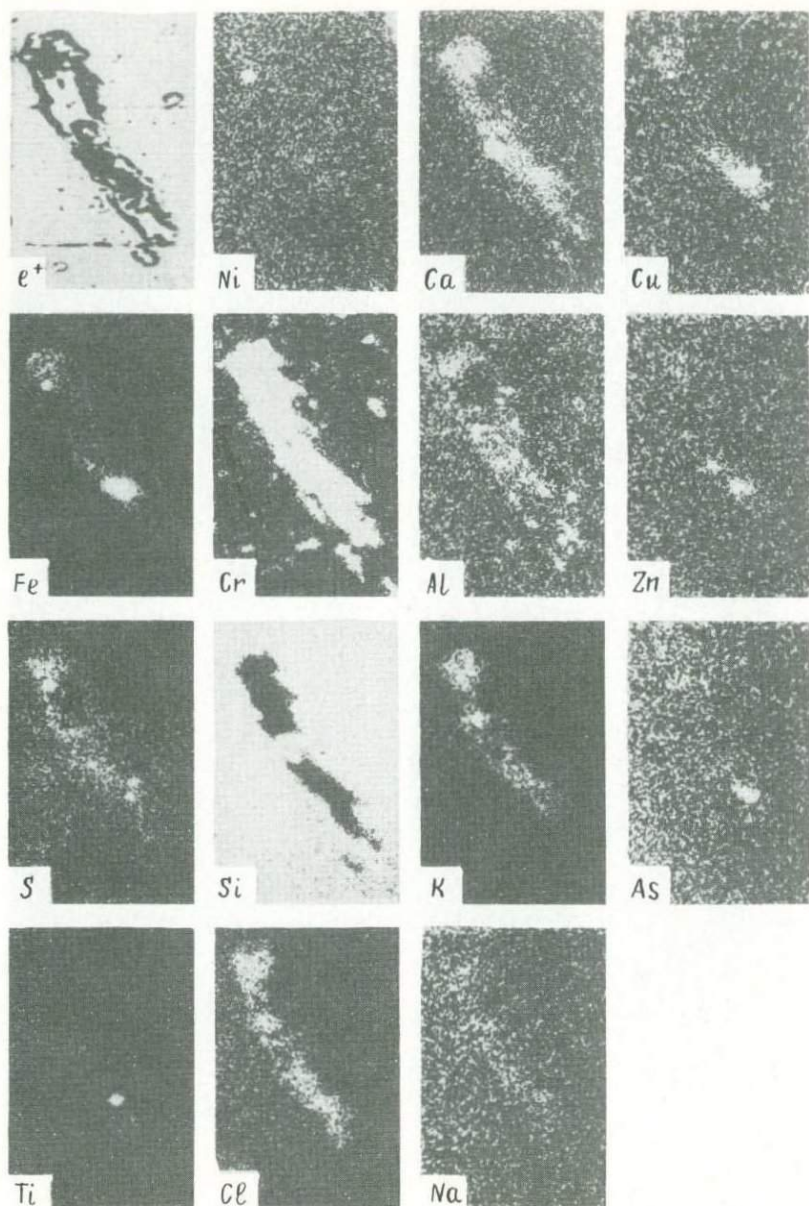


ТАБЛИЦА VI

Химический состав осадков в вакуоли кварца. Растровое изображение вакуоли в поглощенных электронах - e^- и в характеристическом рентгеновском излучении K_{α} : Ni, Ca, Cu, Fe, Cr, Al, Zn, S, Si, K, As, Ti, Cl, Na

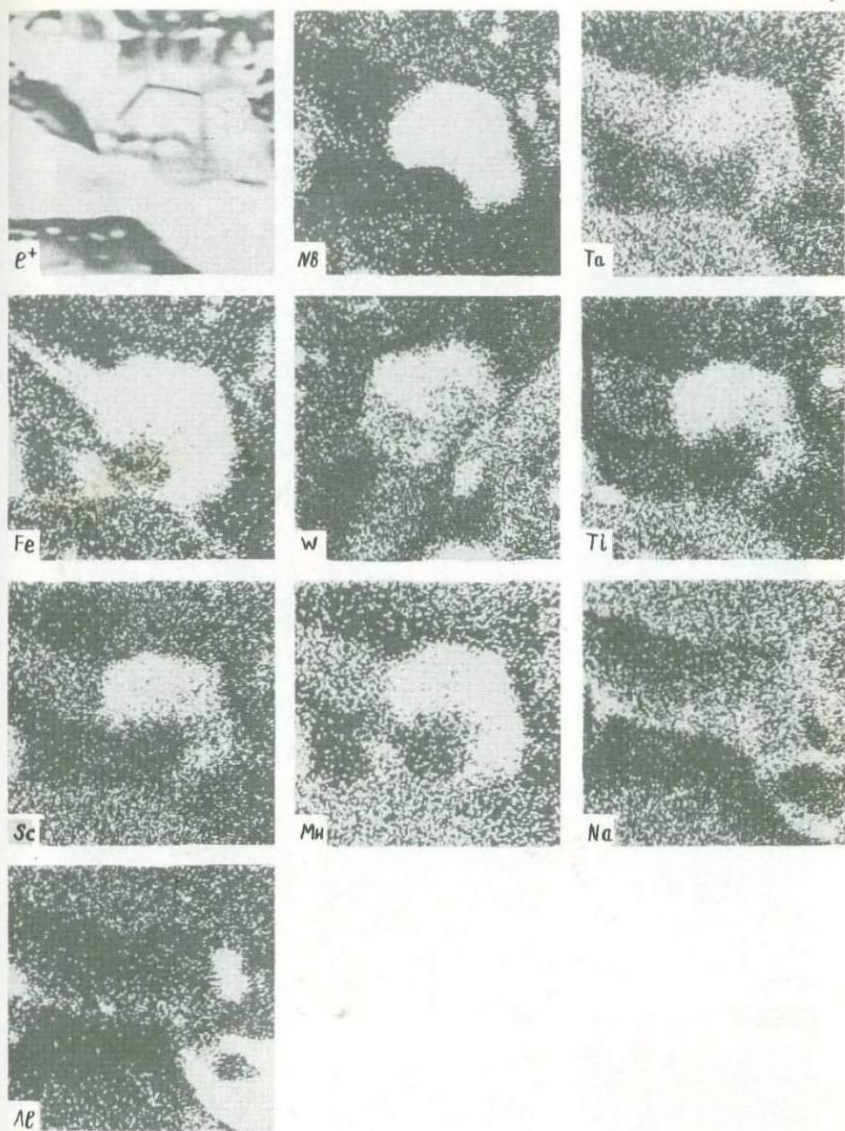


ТАБЛИЦА VII

Химический состав минерала-узника в вакуоли касситерита

Растровое изображение части вакуоли в поглощенных электронах - e^+ и в характеристическом рентгеновском излучении: Nb_{La} , Ta_{La} , Fe_{Ka} , W_{La} , Ti_{Ka} , Sc_{Ka} , Mn_{Ka} , Na_{Ka} , Al_{Ka}

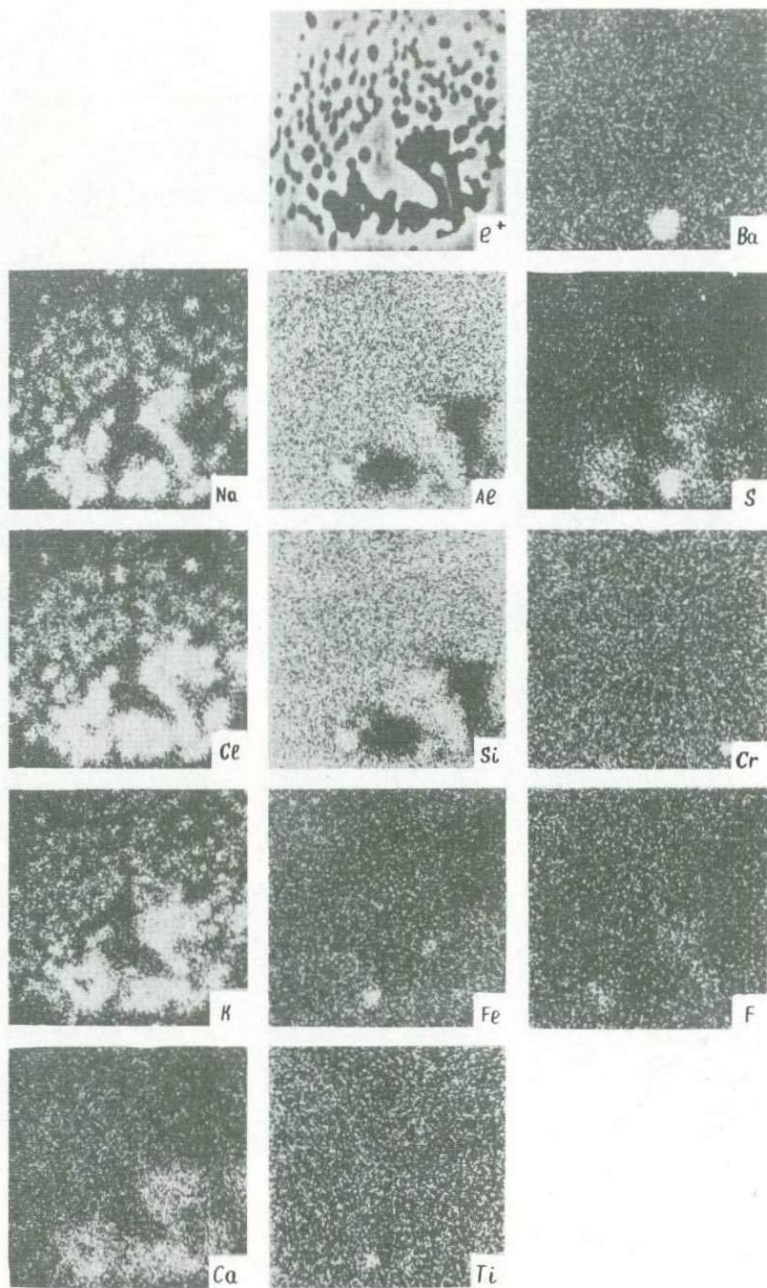


ТАБЛИЦА VIII

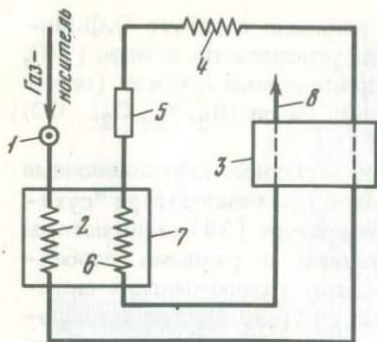
Химический состав осадков в вакуоли топаза и вокруг нее в закристаллизовавшейся жидкой фазе. Растровое изображение вакуоли в поглощенных электронах - e^+ и в характеристическом рентгеновском излучении K_{α} : Na, Al, S, Cl, Si, Cr, K, Fe, F, Ca, Ti, $Ba_{L_{\alpha}}$

во включениях минералов впервые была показана в работе О.Ф.Ми-роновой на примере определения метана, углекислоты и воды [13], а затем и сероводорода [14]. Однако применяемый сорбент (полисорб-1) не обеспечивал разделение легких газов (H_2 , N_2 , O_2 , CO), что являлось его недостатком.

Для подобных случаев в литературе описаны двухколоночные системы, в которых одна колонка находится при температуре "сухо-го льда", а другая - при комнатной температуре [34], или системы параллельных или последовательных колонок с разными сорбентами [33, 34, 31]. Применительно к анализу газово-жидких включений такие системы описаны в работах [11, 2, 1], где одновременно с водой определяются все основные газовые компоненты включений. Анализ ведется на последовательно соединенных колонках, из которых первая заполнена полисорбом-1 и служит для отделения легких газов от остальных компонентов и определения последних, а вторая - для разделения и определения легких газов. Одна из двух схем, предложенных В.В. Малаховым [11], предполагает в качестве сорбента во второй колонке использовать активированный уголь СКТ. Но из-за трудности разделения на нем кислорода и азота гораздо предпочтительнее применение молекулярных сит. Системы из двух последовательных колонок, описанные в этой работе, когда газы, пройдя первую колонку и одно плечо детектора, поступают непосредственно во вторую колонку, хорошо работают для искусственных смесей газов. При переходе к анализу природного материала хроматограммы более сложные и часто происходит перекрывание пиков газов, выходящих с той и другой колонки.

Включение между двумя хроматографическими колонками колонки удерживания, подобной предложенной в работе [31], позволило путем изменения ее длины регулировать время поступления компонентов во вторую колонку. Схема установки, используемой в работе [2], дана на рис. 2. Обе рабочие колонки из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм помещены в термостат с температурой $+75^\circ C$. Задерживающая колонка представляла собой медную или хлорвиниловую трубку внутренним диаметром 3 мм и длиной 50 м. Ее длина достаточна для задержки выхода газов из колонки с молекулярными ситами для полной десорбции их с полисорба, что позволило получать четкую хроматограмму без наложения пиков. После выхода всех компонентов из колонки с полисорбом рабочее плечо детектора становится плечом сравнения и наоборот. На хроматограмме рис. 3 этот момент обозначен "переключением полярности".

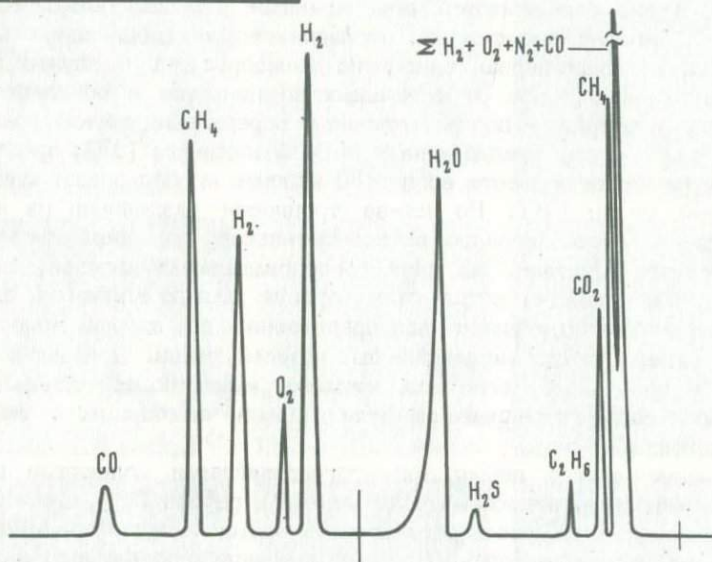
На рис. 4 представлена аналогичная схема хроматографического разделения с несколько видоизмененной схемой детектирования. Разделяемый дросселем поток газа-носителя поступает в два плеча детектора, одно из которых постоянно работает как плечо сравнения, а другое - как рабочее. Обе схемы (см. рис. 2, 4) предусматривают тщательную осушку газа-носителя и очистку



Р и с. 2. Схема хроматографа для анализа включений

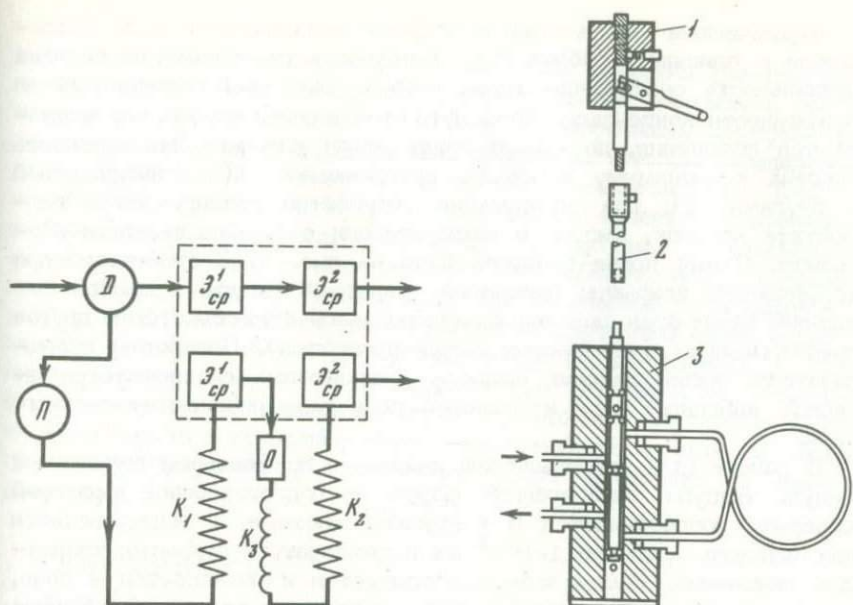
1 - узел ввода пробы; 2 - колонка с полисорбтом; 3 - детектор; 4 - задерживающаяся колонка; 5 - ловушка для CO_2 и H_2O ; 6 - колонка с цеолитом; 7 - термостат колонок; 8 - выход в атмосферу

Р и с. 3. Хроматограмма искусственной смеси газов



от CO_2 перед поступлением его в колонку с молекулярными ситами, в противном случае хроматографические свойства последнего быстро меняются и разделение компонентов ухудшается, а затем и вообще прекращается.

На характер хроматограмм, а соответственно и на точность определения газовых компонентов большое влияние оказывает способ ввода газа в хроматограф. При анализе включений используются три способа ввода: 1) при вскрытии включений в системах различных конструкций газы собираются в какой-либо емкости, откуда отбираются шприцем и вводятся в испаритель хроматографа; 2) ячейка для вскрытия включений входит составной частью в хроматографическую схему, переключением кранов осуществляется продувка ее газом-носителем до вскрытия включений и после, что обеспечивает перевод выделившихся газов в хроматографическую колонку; 3) включения вскрываются путем нагрева образца в предварительно откачанной запаянной стеклянной ампуле, а в



Р и с. 4. Схема хроматографического разделения и детектирования газовых смесей

Δ - дроссель; \mathcal{E} - элементы катарометра ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$ - сравнения, $\mathcal{E}_{\text{р}}$ - рабочие); K - колонки (K_1 - с полисорбом, K_2 - с молекулярными ситами); Π - ввод пробы; \mathcal{O} - поглотитель H_2O и CO_2 ; K_3 - задерживающая колонка

Р и с. 5. Схема крана-дозатора

1 - шаговый переключатель; 2 - соединительная втулка; 3 - дозатор

хроматографическую систему включено устройство для разбивания ампул и перевода газов в колонку током газа-носителя. Рассмотрим подробнее каждый из этих способов.

При работе шприцем особые требования предъявляются к качеству самого шприца и уплотнительной резины испарителя. Метод незаменим при калибровке хроматографа, но опасность потери из шприца легких газов, а главное невозможность определения воды ограничивает применение его для анализа включений. Тем не менее этот метод используется в работе Ф.А. Летникова и других [10], где вода определяется косвенным путем (переводом ее с помощью карбида кальция в ацетилен).

Микродегазатор, использованный М.М. Элинсон [28], был включен в схему хроматографической установки, и газы, освобожденные при разрушении включений образца, током газа-носителя подавались в хроматографическую колонку. Подобная схема, но

с термическим вскрытием включений использована В.В. Малаховым и описана в работе [11]. Автором, к сожалению, не оценена правильность определения воды, которая вызывает сомнения из-за возможности конденсации ее на пути от кварцевой трубки, где вскрываются включения, до хроматографической колонки. Эта опасность сведена к минимуму в схеме, предложенной Э.С. Александровой и другими [1], где дозирующее устройство монтируется в термостате колонок, ампула и коммуникации снабжены внешним обогревом. Схема крана-дозатора дана на рис. 5. В этой схеме при термическом вскрытии включений кварцевая ампула с пробой соединена через кран-дозатор с калиброванной емкостью (то и другое предварительно промывается газом-носителем). Поворотом крана-дозатора калиброванная емкость соединяется с хроматографической колонкой, куда и подается доза газа потоком газа-носителя.

В работе [15] предложен ход анализа с применением стеклянных ампул. Ампула определенной формы с подготовленной фракцией минерала подсоединяется к вакуумной системе и выдерживается при вакууме примерно $1 \cdot 10^{-3}$ ат и температуре вскрытия вторичных включений. Затем ампула отпаивается и помещается в печь, имеющую температуру декрепитации первичных включений. Ампула с газовой фазой переводится в устройство для разбивания с температурой порядка 120°C . Система промывается газом-носителем, поворотом ножей ампула разбивается и газы вымываются током газа-носителя в хроматографическую колонку. Этот метод, используемый и в других работах [3], имеет то преимущество, что позволяет надежно определять воду, получать четкие хроматограммы с минимальным размыванием пиков и при массовых анализах дает большую производительность. Но в отличие от других, данный метод не позволяет использовать навеску для дальнейшего анализа. При калибровке хроматографа вкалывание шприцем калибровочных смесей предусмотрено в устройстве для разбивания ампул.

Рассмотрев основные способы ввода газовых проб в газоанализатор, следует исключить аппаратные решения, которые могут привести к искажениям состава выделенной газовой фазы. При одновременном анализе газовых компонентов и воды могут возникать искажения газового состава, в первую очередь углеводородов, в случае использования конструктивных элементов, включающих вакуумную резину и стеклянные краны с вакуумной смазкой, особенно при применении подогрева для исключения конденсации воды.

Появление все новых способов и вариантов метода газовой хроматографии, новых чувствительных детекторов расширяет возможности хроматографии в отношении чувствительности и точности анализа и делает метод надежным и перспективным при изучении газовой фазы включений.

Рассмотрев современное состояние методов вскрытия флюидных включений и анализа их газовой составляющей, можно наметить

пути дальнейшего совершенствования этих методов. Наименьшие ошибки дают методы вскрытия индивидуальных включений, но в этом случае работать можно только с прозрачными минералами, имеющими включения определенных размеров. Методы определения газов трудоемки, ограничены отдельными компонентами и невозможностью определения воды. Перспективной является комбинация методов извлечения газов, применяемых при работе с индивидуальными включениями, с методами их определения, используемыми при валовом анализе. Речь должна идти об анализе групп включений из пластинки или зерна, обогащенных ими. Извлечение содержимого возможно путем раздавливания (но не растирания), а анализ — путем газовой хроматографии или сочетания ее с масс-спектрометрией. В последнем случае необходимо изучить сорбцию на поверхности вакуумной системы тех компонентов, которые после газохроматографического разделения будут поступать на масс-спектрометр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Э.С., Игнатьева И.Б., Пашков Ю.Н. Вопросы методики изучения состава газовой фазы включений в минералах. — В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
2. Александрова Э.С., Миронова О.Ф. Газохроматографический анализ газов, характерных для включений в природных минералах. — Журн. аналит. химии, 1978, XXXIII, вып. 5.
3. Арман О.П. Хроматографическое количественное определение основных компонентов газовой фазы включений. — В кн.: Термобарогеохимия в геологии. Владивосток, 1978.
4. Гуревич М.Г., Кац Г.В., Овчинников И.М. и др. Материалы к геохимической характеристике природных газов рудных месторождений Кавказа. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
5. Икорский С.В., Евецкая Е.А. О сорбции CO_2 при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице. — Геохимия, 1975, № 11.
6. Калюжный В.А., Сворень И.М., Платонова Э.Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). — ДАН СССР, 1974, 219, № 4.
7. Конев А.А., Бекман И.К. О природе газов, выделяющихся при прокаливании горных пород (на примере нефелиновых сиенитов Прибайкалья). — Геохимия, 1978, № 3.
8. Кормушин В.А. Результаты исследований межлабораторной пробы "кварц-74" в различных лабораториях СССР. Алма-Ата: Изд-во ГИН АН КазССР, 1976.
9. Кучер М.И., Батымурзаев А.С., Мацапулин В.У. и др. О составе газовой фазы рудообразующей среды сульфидных проявлений Горного Дагестана. — Геохимия, 1975, № 12.
10. Летников Ф.А., Вилор Н.В., Гантимурова Т.П. и др. Эволюция флюидов при формировании золотоносных метаморфогенных кварцевых жил и возможные формы переноса золота. — Геохимия, 1975, № 12.

11. М а л а х о в В.В. Исследование газовой хроматографии. - Геохимия, 1977, № 8.
12. М а с л о в а И.Н. Ультрамикрхимическое исследование состава жидкой и газовой фаз двухфазовых включений в минералах. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
13. М и р о н о в а О.Ф. Применение газовой хроматографии для анализа газовой фазы двухфазовых включений в минералах. - Журн. аналит. химии, 1973, XXVIII, вып. 8.
14. М и р о н о в а О.Ф., Н а у м о в В.Б., С а л а з к и н А.А. Исследование газовой фазы двухфазовых включений с сероводородом в кварцах из Восточного Забайкалья. - Геохимия, 1973, № 12.
15. М и р о н о в а О.Ф., Н а у м о в Г.Б., Ф р о л о в Е.В. Хроматографическое определение концентрации газов во включениях минералообразующих сред. - Геохимия, 1973, № 10.
16. М и х а й л о в а Г.В., К у н и н Л.Л., Н а у м о в Г.Б. Использование оптических квантовых генераторов при анализе газовой фазы двухфазовых включений во флюорите. - В кн.: Тезисы докладов IV Регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1973.
17. Н а у м о в Г.Б., М и р о н о в а О.Ф., Н а у м о в В.Б. Содержание углерода во включениях гидротермальных кварцев. - Геохимия, 1976, № 8.
18. П е т е р с и л ь е И.А. Результаты исследования газоносности хибинских тундр. - В кн.: Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
19. С л а в я н с к и й В.Т. Газы в стекле. - Журн. Стекло и керамика, 1957.
20. Т о л с т и х и н И.Н. Изотопы гелия в природе: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук, 1975.
21. Т о л с т и х и н И.Н., П р а с о л о в Э.М. Методика изучения изотопов благородных газов из микровключений в горных породах и минералах. - В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. - Тр. ВНИИСИМС, 1971, XIV.
22. У м о в а М.А., Г л е б о в Р.И., Ш а б а н о в П.Н. Исследования химического состава газообразных включений в кварце из различных месторождений. - ДАН СССР, 1957, 112, № 3.
23. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977.
24. Ш у г у р о в а Н.А. Состав газовой фазы включений в минералах: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук, 1967.
25. Ш у г у р о в а Н.А. Химические обоснования методики газовой фазы включений в минералах. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
26. Э л и н с о н М.М. К вопросу об изучении газов, заключенных в горных породах и минералах. - Тр. МГРИ, 1956, № 29.
27. Э л и н с о н М.М. Методика исследования состава газов в малых образцах минералов и горных пород. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
28. Э л и н с о н М.М., А л е к с а н д р о в а Э.С. Исследование состава газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением газовой хроматографии. - В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. - Тр. ВНИИСИМС, 1971, XIV.
29. Э л и н с о н М.М., Ч и с т я к о в Ф.М. Шаровая вакуумная мельница для извлечения газов из горных пород и других пористых тел. - Зав. лаборатория, 1949, № 6.

30. Barker C., Torkelson N.E. Gas absorption on crushed quartz and basalt. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, 39.
31. Bennet D.J. Analyses of gas mixture by gas chromatography. — *J. Chromatogr.*, 1967, 26.
32. Goguel R. Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. — *Geochim. Cosmochim. acta*, 1963, 27, N 2.
33. Murakami Y. Rapid gas chromatographic analysis of a mixture of oxygen, nitrogen, methane, carbon monoxide and carbon dioxide. — *Bull. chem. Soc. Japan*, 1959, 32, N 3.
34. Obermiller E.L., Charlier G.O. Gas Chromatographic separation of nitrogen, oxygen, argon, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide. — *Gas chromatogr.*, 1968, 6.
35. Piperov N.B., Penchev N.P. A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. — *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1973, 37.

УДК 550.84

Е.И. ДОЛОМАНОВА, С.Е. БОРИСОВСКИЙ, Р.В. БОЯРСКАЯ, А.И. ЦЕПИН
**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ
 МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ В МИНЕРАЛАХ**

В последние годы все большее значение приобретают исследования минералов пород и руд с целью получения информации о физико-химических условиях их образования.

С этой целью при изучении минералов гидротермального генезиса нами были использованы не только обычные геологические методы, но привлечены и современные физические методы. Это было необходимо, так как при исследовании минералов выяснилось, что они содержат большое количество включений минералообразующего раствора в вакуолях размером обычно менее 1 мм. Проанализировать раствор, содержащийся в вакуолях, никаким обычным методом невозможно из-за малого его количества и сложности химического состава.

Растворы, заключенные в вакуолях, характеризуются различным соотношением (при комнатной температуре) жидкой, газовой и твердой фаз. Подобные включения в минералах образуются обычно неоднократно и в одних случаях отражают химический состав гидротермального раствора в момент кристаллизации минерала, в других — являются продуктом химических реакций, происходящих в момент минералообразования. Последние включения беднее по химическому составу. Наибольшее количество включений образуется при резком изменении физико-химических параметров, вызванном различными причинами.

Из всех физико-химических параметров гидротермальных растворов, пожалуй, наиболее трудным является определение их химического состава. Для этой цели были использованы методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микродифракция, рентгеноспектроскопический микроанализ, эмиссионный микроспектральный и масс-спектрометрический методы исследования.

Полученные результаты в совокупности дали интересную разностороннюю информацию о химическом составе гидротермального раствора. Излагаемые ниже физические методы изучения минералов позволяют не только определять элементный состав раствора, но и диагностировать минералы-узники, отчасти расшифровывать состав порошковых осадков, отложившихся на стенках вакуолей, судить о составе жидкой и газовой фаз.

К сожалению, пока нет приборов и методов, позволяющих определять все элементы системы Менделеева. В настоящее время наиболее легкие из них не диагностируются. Это создает иногда большие трудности в интерпретации получаемых результатов.

Как правило, изучение химического состава перечисленных выше фаз ведется раздельно. В идеале необходимо стремиться к созданию таких приборов и методов, которые позволили бы определять полностью химический состав растворов в вакуолях при температуре их гомогенизации. Тогда можно получить данные не только о составе раствора, но и о pH, Eh раствора, о формах переноса элементов в процессе минералообразования, о давлении и других параметрах.

Нижне при рассмотрении каждого метода исследования отмечаются его достоинства и недостатки и даются рекомендации для устранения последних, в тех случаях, когда это оказалось возможным.

В настоящее время, чтобы судить о химическом составе включений гидротермального раствора в минералах, необходимо проводить комплексные исследования. Только в этом случае мы получаем о нем наиболее полное представление.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Электронная микроскопия является одним из самых локальных и самых точных методов исследования газовой-жидких включений. Правда, в силу своей специфики (исследование образца ведется в вакуумной среде, толщина объектов ограничена и составляет не сколько сот ангстрем и др.) этот метод не позволяет изучать газовой-жидкие включения в толще самого минерала, даже в очень тонких его срезах (исключение могут составлять лишь ультратонкие срезы или сколы). Поэтому в электронном микроскопе исследуются вскрытые вакуоли, расположенные на поверхности свежих минеральных сколов, проходящих через зоны, насыщенные газовой-жидкими включениями. Естественно, что при таком способе исследования теряется часть информации: улетучивается газовая фаза;

частично или полностью разбрызгивается из вакуолей жидкая фаза, образуя раскристаллизованные осадки внутри полости вакуоли или вне ее; твердые включения (минералы-узники), не скрепленные со стенками вакуолей, тоже могут частично выбрасываться из вакуоли и оседать на поверхности скола. Кроме того, форма наблюдаемых вскрытых вакуолей только приближенно отражает истинную их форму, так как представляет собой контуры того или иного сечения этой вакуоли, а распределение вакуолей в образце не всегда четко прослеживается вследствие произвольного направления плоскости скола. Однако эти ограничения сведений о газожидких включениях могут быть восполнены многократным повторным наблюдением различных сколов одного и того же образца. И практически, кроме состава газовой фазы, все остальные сведения (форма, размер, распределение вакуолей, диагностика минералов-узников, состав жидкой фазы) могут быть определены методами электронной микроскопии. Рассмотрим более детально различные методики и приемы, позволяющие получать всесторонний и полный набор сведений о газожидких включениях в минералах.

Методы просвечивающей электронной микроскопии

Метод реплик

Метод реплик — один из наиболее эффективных методов выявления микростроения поверхности минералов в просвечивающей электронной микроскопии [1]. Суть его сводится к изучению тонкого прозрачного для электронов слепка с поверхности образца, отражающего тонкие детали этой поверхности и изготовленного из различных материалов (углерода, металлов, кварца и др.). С помощью метода реплик можно наблюдать морфологические особенности поверхности (характер излома, ступени роста, двойникование, зональность, пористость и др.), а также различного рода фазовую неоднородность (вроски других фаз, структуры распада твердых растворов, газожидкие включения и др.). Не останавливаясь на всех аспектах этого метода, перейдем к изучению газожидких включений в минералах.

Газожидкие включения, как тип неоднородности, имеют свою специфику. Рельеф поверхности, на которой находятся вскрытые вакуоли, отличается значительной сложностью и глубиной в зависимости от размера и формы этих вакуолей. Пленка реплик, обволакивающая поверхность образца при напылении, не всегда может точно передать рельеф вакуоли, так как материал пленки (углерод, целлюлоза и др.) из-за сложности рельефа вакуоли не может проникнуть в некоторые ее участки. Из всего многообразия форм газожидких включений, с точки зрения методики препарирования, можно выделить два типа: включения, рельеф внутренней полости которых легко воспроизводится с помощью реплик, и вклю-

чения с трудно воспроизводимым рельефом внутренней полости. К первому типу принадлежат относительно мелкие включения (от 1–1,5 мкм до десятых и сотых долей микрометра) с округлой либо гранной формой (Табл. I, а, б)¹. Второй тип включает сравнительно крупные вакуоли (см. Табл. I, в) от 1–1,5 мкм до нескольких микрометров любой формы, а также вакуоли любого размера с неправильной конфигурацией внутренней полости, которая изобилует ответвлениями, переходами из одной вакуоли в другую, и т.п. Такие вакуоли образуют сложные лабиринты в толще минерала и с помощью реплики невозможно передать всю конфигурацию внутренней полости, так как распыляемый (или вдавливаемый) материал реплики (или первичного отпечатка) не может проникнуть на все участки внутренней полости вакуоли. Кроме того, реплика представляет собой тонкую пленку и при отделении ее от внутренней полости такой вакуоли происходят многочисленные повреждения и разрывы пленки. В результате участок реплики, снятый с поверхности вскрытой вакуоли со сложным рельефом внутренней полости, может частично или полностью разрушиться. На практике, как правило, так и происходит. На представленной микрофотографии (см. Табл. I, в) пленка реплики разрушена частично и по остаткам ее можно однозначно судить о наличии в этом участке скола вскрытой вакуоли. В тех случаях, когда пленка полностью разрушена (полный вырыв пленки – Табл. I, г), нельзя с абсолютной достоверностью утверждать, что место разрыва связано с присутствием под пленкой вскрытой вакуоли, так как могут быть и другие причины повреждения пленки (разрывы на микротрещинах, дефекты самого препарирования и т.п.). Поэтому для изучения крупных газо-жидких включений, а также вакуолей с причудливой сложной конфигурацией внутренней полости метод реплик не всегда эффективен.

Иначе обстоит дело со сравнительно мелкими вакуолями (от 1,5–1 мкм и меньше), обладающими простыми формами внутренних полостей (см. Табл. I, а, б). Они легко фиксируются с помощью реплик и под микроскопом выявляются их размер, форма и характер распределения на поверхности скола (одиночные включения, их скопления, цепочки и т.д.). Помимо этих данных, по реплике можно судить о наличии или отсутствии в вакуолях минералов-узников и жидкой фазы. Первые выявляются в виде отпечатков с кристаллов или агрегатов, расположенных на поверхности внутренней полости вакуоли (Табл. II, а). Вторые образуют раскристаллизованные осадки, расположенные по определенному закону вне и иногда внутри вакуоли (см. Табл. II, б, в). Жидкая фаза вакуоли обычно выбрасывается в сторону, противоположную направлению плоскости скола, т.е. в том направлении, где раньше всего вскрывается вакуоль при сколе. После раскристаллизации она образует ореол вокруг вскрытой вакуоли, причем наибольшая плотность кристаллов в этом ореоле

¹ Фототаблицы I–VIII см. в конце книги.

смещена в сторону скола вакуоли (см. Табл. II, в). Минералы раскристаллизованной жидкой фазы образуют на поверхности скола эпитаксиальные нарастания, при этом распределение их зависит от кристаллографических направлений плоскости скола и сингонии кристалла-матрицы (см. Табл. II, б). Нередко на поверхности скола вокруг вскрытых вакуолей можно наблюдать дендритовидное распределение раскристаллизованных осадков. Это связано с быстрым процессом раскристаллизации жидкой фазы на поверхности скола.

Кроме отпечатков минералов-узников и минералов раскристаллизованной жидкой фазы, на реплике обнаруживаются и сами эти минералы, извлеченные в процессе ее отделения от поверхности (см. Табл. II, г). Возможности такого извлечения минералов позволяют перейти от качественных определений (описания морфологии) к количественным (определению структуры и состава).

Метод реплик с извлечением

Метод реплик с извлечением сводится к получению таких отпечатков с поверхности минералов, на которых присутствуют извлеченные из матрицы включения других фаз [2]. Практическое извлечение этих фаз осуществляется разными способами (селективное травление, термический "шок" и др.). Суть этих способов сводится к ослаблению связей между матрицей и включением, что облегчает и делает возможным процесс извлечения фаз. Ценность метода заключается в том, что извлеченные фазы могут быть изучены с помощью микродифракции и микрорентгеноспектрального анализа непосредственно в самом электронном микроскопе, и данные о морфологических особенностях минералов дополняются важными сведениями об их структуре (параметрах элементарной ячейки, сингонии и др.) и химическом составе.

Интересные результаты метод реплик с извлечением позволяет получить при изучении газовой-жидких включений. Некоторые минералы-узники, законсервированные в вакуолях, не связаны с ее стенками, а находятся во взвешенном состоянии в жидкой фазе. Такие минералы выбрасываются из вакуоли при ее вскрытии или остаются внутри полости и легко извлекаются на реплику (см. Табл. II, г; Табл. III, а). Кроме того, даже среди минералов-узников, приросших к стенкам вакуоли, многие (такие, как стержневидные или игольчатые кристаллы) не имеют прочной связи со стенками и также могут частично или полностью извлекаться на реплику (см. Табл. III, б). Если толщина извлеченных на реплику кристаллов невелика и они прозрачны для электронного пучка, то от них можно получить дифракционные картины, расчет которых позволяет установить их принадлежность к тем или иным минералам. Этим способом были диагностированы минералы-узники: сильвин, сульфогалит, яacobсит, мусковит, гаюин в вакуолях касситерита; сильвин в вакуолях сфалерита; топаз, силикаты в вакуолях кварца [3].

Помимо метода микродифракции для диагностики минералов-узников, извлеченных на реплику, может быть использован микроанализ. Многие современные электронные микроскопы просвечивающего типа снабжены микроанализационными приставками (аналитические электронные микроскопы), позволяющими определять (качественно или полуколичественно) состав лежащих на реплике кристаллов (например, извлеченных минералов-узников) непосредственно в самом приборе. Этот анализ очень локальный (диаметр пучка зонда составляет 1 мкм) и в процессе его исключается фон матрицы, так как анализируется не сам массивный образец, а отпечаток с его поверхности, изготовленный из определенного известного материала. Таким образом, данные о форме и размере извлеченных фаз дополняются ценными сведениями о химическом составе, что позволяет с некоторой степенью допущений диагностировать извлеченные включения.

Кроме минералов-узников, на реплику иногда извлекаются и минералы раскристаллизованной жидкой фазы. Их также можно диагностировать методами микродифракции или микроанализа. Однако наиболее полные и достоверные результаты получаются при сочетании всех методов диагностики: визуализация, определение структурных данных с помощью микродифракции и определение химического состава методом микрорентгеноспектрального анализа.

Применение аналитической электронной микроскопии в сочетании с методом реплик с извлечением к изучению минералов-узников и раскристаллизованных осадков позволило получить некоторые данные об их составе. В вакуолях кварца были обнаружены сульфиды железа, хлориды Fe, K, Ca и алюмосиликаты разного состава (Al, Si, Fe, Ni, K, Ca). Среди минералов, выброшенных при расколе из вакуолей берилла, были найдены алюмосиликаты сравнительно простого состава (Al, Si и Al, Si, Fe). В минералах-узниках и раскристаллизованных осадках из вакуолей ферберита были установлены элементы Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ni, As, S, часть из которых, вероятно, входит в состав сульфидов (As, S) и алюмосиликатов различного состава. Таким образом, суммируя возможности современной просвечивающей электронной микроскопии в изучении газово-жидких включений, можно следующим образом охарактеризовать сведения, даваемые этим методом.

1. С помощью метода реплик с поверхности свежих минеральных сколов можно получать данные о форме, размерах, распределении газово-жидких включений, о наличии (или отсутствии) в них минералов-узников и жидкой фазы.

2. Метод реплик с извлечением в сочетании с микродифракцией и электронно-зондовым анализом, проводимым непосредственно в электронном микроскопе, позволяет диагностировать минералы-узники и минералы раскристаллизованной жидкой фазы.

К числу недостатков метода просвечивающей электронной микроскопии следует отнести его сложность, связанную с большими затратами времени на препарирование.

Сканирующая электронная микроскопия

В отличие от просвечивающей сканирующая электронная микроскопия является прямым методом, позволяющим наблюдать поверхность самого минерального скола, а не отпечаток (реплику) с него. Весь процесс препарирования, по-существу, сводится к напылению на поверхность непроводящих или полупроводящих исследуемых объектов тонкой пленки углерода или металлов для создания лучшей проводимости и снятия поверхностных зарядов.

Для изучения газовой-жидких включений используются свежие сколы минералов, причем сколы готовят таким образом, чтобы их плоскость проходила через скопления вакуолей. Поверхность сколов, прошедших через богатые газовой-жидкими включениями зоны, отличается глубоким и сложным рельефом. Поэтому для создания хорошей проводимости на поверхности необходимо напылять ее в установке с вращающимся объектом. В этом случае вся поверхность скола, включая внутренние полости вакуолей, равномерно покрывается пленкой проводящего материала, что и обеспечивает снятие поверхностного заряда со всех участков скола.

При изучении газовой-жидких включений хорошо реализуется и другое важное преимущество сканирующей электронной микроскопии - возможность плавного перехода от малых светооптических увеличений к электронно-микроскопическим (до десятков тысяч). Благодаря такой плавной смене увеличений сканирующая электронная микроскопия позволяет проследить характер распределения газовой-жидких включений в образце, что требует относительно больших площадей (или малых увеличений). Так, например, в образцах "сотового" β -кварца из пегматитов Вольни был установлен закономерный характер распределения вакуолей: они располагались цепочками вдоль определенных направлений (залеченных трещинок, образовавшихся при инверсии кварца), в результате чего получился узор, напоминающий сотовое строение. Цепочечное распределение вакуолей наблюдалось в ряде других образцов кварца, касситерита, вулканических стекол (см. Табл. III, *в*).

При переходе к большим увеличениям появляется возможность выявлять более тонкие детали строения отдельных вакуолей: особенности строения их внутренних полостей (см. Табл. III, *г*), нарастание тонких кристаллов на стенки полостей, минералы и агрегаты-узники (Табл. IV, *а, б, в, г*). Однако различить мельчайшие детали морфологии не удастся из-за сравнительно низкой разрешающей способности. В частности, не всегда удастся выявить в сканирующем электронном микроскопе мелкие (меньше 1 мкм) газовой-жидкие включения, которые хорошо разрешимы в приборе просвечивающего типа. Неразрешимы (или плохо разрешимы) в сканирующем электронном микроскопе и раскристаллизованные осадки, выпавшие из жидкой фазы. Скопления последних чаще всего различаются по цвету (более или менее светлые участки в зависимости от элементов, входящих в минералы осадков и в матрицу)

и далеко не всегда удается различить форму и размеры отдельных индивидов (Табл. V, а, б). На приведенных снимках видны светлые участки (дендриты на Табл. V, а и каплевидные выделения на Табл. V, б), состоящие из близко расположенных друг к другу мелких кристалликов (поверхность сколов вулканического стекла); форма отдельных кристаллов неразличима. Реплика с таких участков, снятая в просвечивающем электронном микроскопе, дает четкое представление о форме кристалликов и о более тонких деталях их срастания друг с другом. Для сравнения на Табл. V, в, г приводятся аналогичные дендритовидные и каплевидные выделения раскристаллизованной жидкой фазы, снятые в просвечивающем электронном микроскопе. Однако в ряде случаев (при большом количестве выброшенной из вакуолей жидкой фазы и определенных условиях кристаллизации) удается и в сканирующем микроскопе различить форму отдельных минеральных индивидов, образовавшихся при раскристаллизации. Примером может служить раскристаллизация жидкой фазы, выброшенной из вскрытых вакуолей сфалерита (Савинское месторождение), в результате которой образовались крупные кристаллы округлой формы, осевшие вокруг вакуоли по ступенькам спайности (см. Табл. III, г).

Большим достоинством сканирующей электронной микроскопии является возможность дополнять морфологические картины объектов результатами микрозондового анализа, осуществляемого непосредственно в самом приборе. Используя микроанализационную приставку, можно либо точно диагностировать минералы-узники и минералы раскристаллизованной жидкой фазы, либо указывать набор элементов, входящих непосредственно в данный, видимый в поле зрения минерал. Первое можно осуществить в тех случаях, когда набор элементов, входящих во включение, сравнительно прост. Например, в вакуолях β -кварца (Вольнь) нами были обнаружены минералы, в состав которых входили элементы Ag и Cl или Na, Al, F, что позволило отнести эти минералы-узники к хлораргириту и криолиту. В вакуолях вулканических стекол были найдены включения, в состав которых входили Ca и S, согласно чему они были диагностированы как ольдгамит. Однако во многих случаях состав изучаемых минералов намного сложнее и тогда можно только назвать класс минерала, к которому относится данное включение. Так, например, в некоторых минералах-узниках кварца были установлены элементы, входящие в состав хлоридов (или хлоратов) Mn, Fe, K, Ca, сульфидов (или сульфатов) Fe и Zn, силикатов сложного состава. В вакуолях ферберита установлены минералы с элементами, входящими в состав танталониобатов и силикатов, в вакуолях топаза обнаружены минералы-узники с составом хлоридов (или хлоратов) Fe, Mn, K, Ag и др.

Неопределенность диагностики некоторых минералов-узников, а также минералов раскристаллизованной жидкой фазы связана не только со сложностью состава того или иного включения. Она зависит еще и от некоторого несовершенства современных микро-

аналитических приставок. Большинство из них позволяет вести анализ элементов, начиная с № 11 таблицы Менделеева (Na), оставая за пределами анализа такие важные элементы, как O, F, N. В последние годы появились приставки, позволяющие анализировать элементный состав, начиная с бора, что уже точнее позволяет осуществлять диагностику минералов. Но, к сожалению, таких приборов еще очень мало в лабораторном использовании.

Другая причина некоторой неоднозначности диагностики минералов с помощью микроанализа кроется в тех погрешностях, которые характерны для этого метода, и прежде всего во влиянии на состав микроанализа элементов матрицы. В результате этого, несмотря на большую локальность метода и возможность получить состав определенного включения, видимого в поле зрения, далеко не всегда можно однозначно отнести его к тому или иному минералу. Поэтому для точной диагностики минералов-узников и минералов-осадков следует сочетать различные методы электронной микроскопии: просвечивающую электронную микроскопию с микродифракцией и микроанализом и сканирующую электронную микроскопию с микроанализом. Использование такого комплексного исследования позволяет всесторонне изучить химический состав осадков в вакуолях.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОСАДКОВ В ВАКУОЛЯХ МИНЕРАЛОВ

Рентгеновский микроанализатор используется для качественного и отчасти полуколичественного определения состава твердых фаз в вакуолях различных минералов. Изложенные методические указания разработаны для микроанализатора MS = 46 фирмы "Cameca". Однако они могут быть использованы и для других типов современных микроанализаторов.

Информация, полученная с помощью микроанализатора о распределении и составе твердых осадков в вакуоли из-за значительного рельефа поверхности вакуоли и ряда других причин, может в той или иной степени неправильно отражать истинное распределение элемента. Поэтому необходимо остановиться на тех особенностях, которые помогают правильно интерпретировать полученные с помощью микроанализатора данные.

Основная идея микронзондового анализа с помощью тонко сфокусированного электронного зонда состоит в следующем: пучок электронов диаметром $0,2 \div 1$ мкм, падая на полированную поверхность образца, возбуждает в нем характеристическое рентгеновское излучение. При этом рентгеновское излучение возбуждается не только на поверхности, но в большей своей части на некоторой глубине, в зависимости от ускоряющего напряжения и некоторых характеристик самого образца. При выходе из образца характеристическое рентгеновское излучение, претерпевая частичное

поглощение атомами образца, отражается на кристалле-анализаторе и регистрируется газопоточным счетчиком. Зная соотношение интенсивности излучения эталона с известным составом и исследуемого образца, можно рассчитать содержание каждого элемента, входящего в состав образца.

Регистрация характеристического рентгеновского излучения может осуществляться при различных углах. В тех случаях, когда угол отбора рентгеновского излучения мал, излучение может в значительной степени поглощаться атомами исследуемого образца. На рис. 1 показано, как в зависимости от угла регистрации характеристического рентгеновского излучения, идущего из глубины образца, меняется толщина поглощающего слоя. Угол регистрации рентгеновского излучения имеет большое значение для уменьшения влияния так называемого "краевого эффекта", на котором более подробно остановимся ниже.

При изучении больших площадей поверхности образца на микроанализаторе необходимо, чтобы все участки исследуемой поверхности находились в одинаковых условиях по отношению к электронному пучку и счетчику. По этой причине основное требование, которое предъявляется к образцу, — это наличие хорошо отполированной плоской поверхности. В тех случаях, когда это условие не выполнено, при движении электронного зонда по образцу, гомогенного по составу, будет наблюдаться изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения вследствие изменения условия поглощения рентгеновского излучения атомами образца. На рис. 2 показано, как в зависимости от места положения электронного зонда на неровной поверхности из-за различных условий поглощения рентгеновского излучения будет наблюдаться изменение его интенсивности.

Отличительной чертой использования микроанализатора для изучения твердых осадков в вакуолях является отсутствие удовлетворительной горизонтальной плоской поверхности достаточного протяжения вдоль стенки вакуоли. Это ограничивает использование микроанализатора при изучении состава вакуоли только на качественном и отчасти полуколичественном уровнях.

Вскрытая на поверхности образца вакуоль представляет собой, как правило, глубокую полость. Поэтому изменение интенсивности рентгеновского излучения, связанное с неровностями поверхности, здесь настолько ярко выражено, что встает вопрос о правильной интерпретации полученных данных даже для качественного исследования распределения твердых осадков в вакуоли. Ярко выраженное различие интенсивностей характеристического рентгеновского излучения в различных местах краевой части полости получило название в микрозондовой литературе "краевого эффекта".

Влияние "краевого эффекта" приводит к неравномерной регистрации характеристического рентгеновского излучения. С одной стороны полости (обращенной к счетчику, рис. 3) регистрируется завышенное содержание элемента, а с противоположной стороны

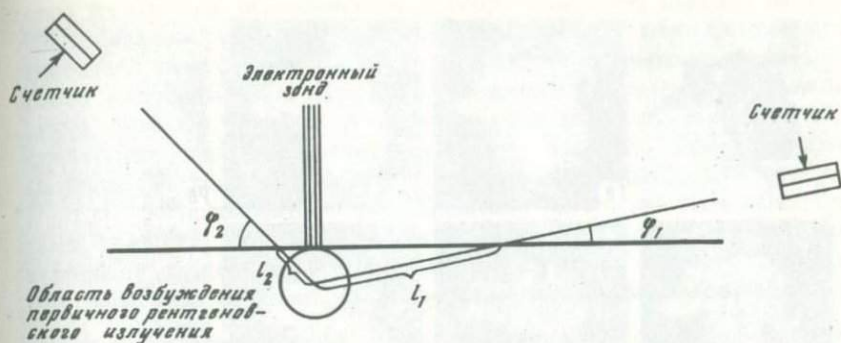


Рис. 1. Зависимость длины (l) поглощающего слоя в образце от угла (ϕ) регистрации характеристического рентгеновского излучения

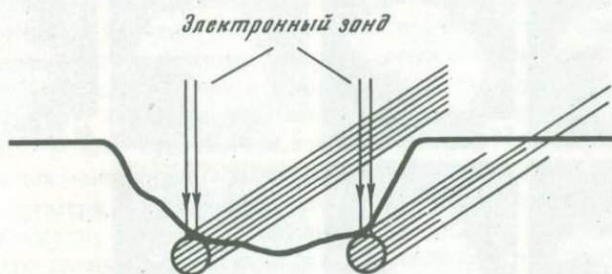


Рис. 2. Изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения от места положения электронного зонда на неровной поверхности

полости регистрируется заниженное содержание или совсем не регистрируется присутствие элемента. Искажение истинного распределения будет выражено в большей степени для тех элементов, регистрирующие рентгеновские линии которых обладают большей длиной волны. Это рентгеновские линии таких элементов, как N, C, O, F, Na, Mg, Al, Si и др. Тот же эффект может создавать видимость присутствия элемента в вакуоли вследствие неравномерной регистрации фонового излучения.

Можно существенно избавиться от влияния "краевого эффекта", увеличивая угол регистрации рентгеновского излучения. У современных микроанализаторов ярко выражена тенденция к повышению угла регистрации характеристического рентгеновского излучения. Для микроанализаторов, имеющих малые углы регистрации рентгеновского излучения ($15-20^\circ$), к хорошим результатам приводит изучение распределения элемента при различных положениях вакуоли. Истинная картина распределения элемента будет суперпозицией частных распределений. Обычно хватает двух положений,

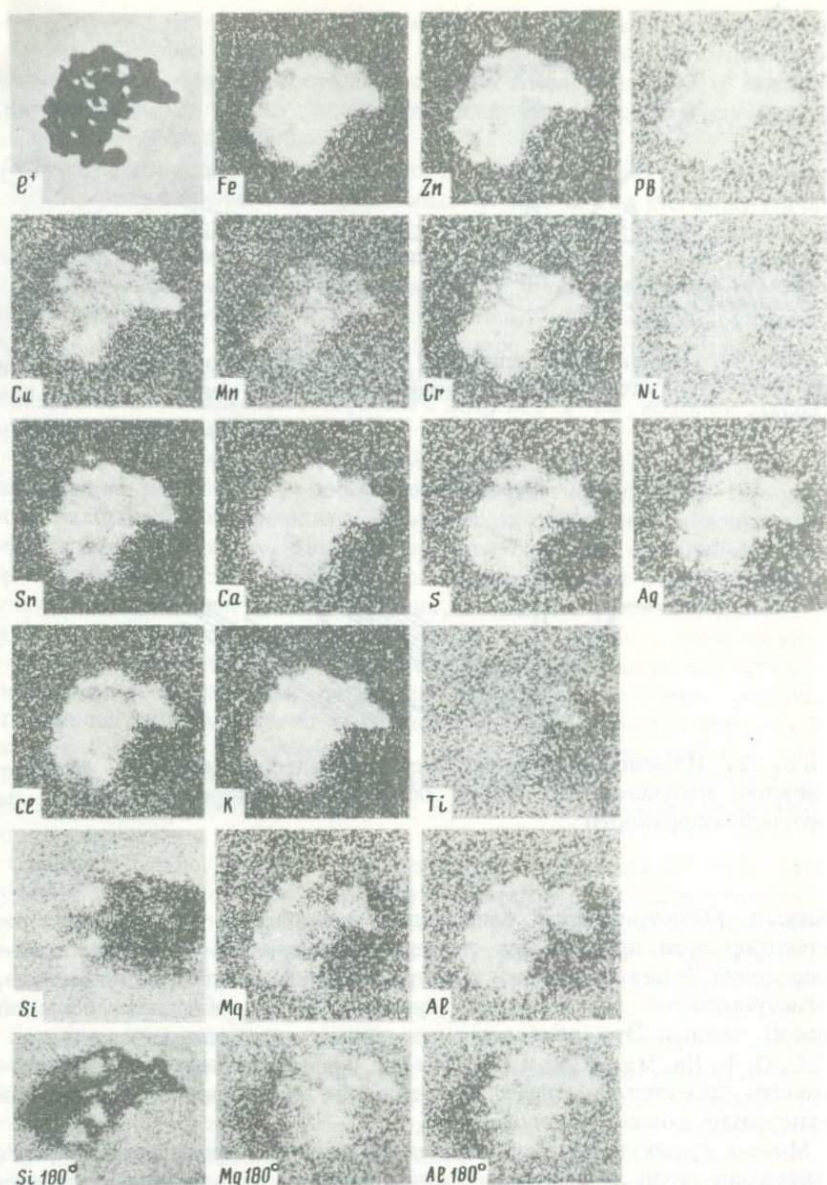


Рис. 3. Химический состав осадков в вакуоли жильного кварца первой генерации Алдакачанского месторождения

Растровое изображение вакуоли в поглощенных электронах - e^+ и в характеристическом рентгеновском излучении K_{Ca} , Ca_{Ca} , Ti_{Ca} , Ag_{La} , Fe_{Ka} , Mn_{Ka} , Ni_{Ka} , Cr_{Ka} , Sn_{La} , Pb_{La} , Zn_{Ka} , Cu_{Ka} , S_{Ka} , Si_{Ka} , Al_{Ka} , Mn_{Ka} (и Si, Al, Mg - вакуоль повернута на 180°). Напряжение 27 кВ

одно из которых отличается от другого поворотом образца на 180° . На рис. 3 показано распределение элементов по площади многокомпонентной вакуоли жильного кварца первой генерации Алдакчанского месторождения. Для ряда элементов бросается в глаза наличие темного участка с правого края вакуоли, это и является следствием ярко выраженного краевого эффекта. Темные участки наиболее выражены, как это и следовало ожидать, для тех элементов, регистрирующее рентгеновское излучение которых обладает большой длиной волны, т.е. такое излучение, которое претерпевает существенное поглощение стенками вакуоли. Для рассматриваемой вакуоли это излучение таких элементов, как Mg, Al, Si. Регистрация характеристического рентгеновского из-

лучения от таких элементов, как Fe, Mn, Ni, Cr, Pb, Zn, Cu, проводилась с левой стороны. Здесь краевой эффект слабо выражен, поскольку рентгеновское излучение этих элементов обладает большей проникающей способностью. Для элементов Mg, Al, Si было дополнительно изучено распределение при повороте образца на 180° . При изменении ориентации вакуоли относительно счетчика темный участок появился с левой стороны полости (см. рис. 3 - Si, Al, Mg - 180°). Об истинном распределении элементов вдоль стенок вакуоли можно судить, сравнивая одновременно картины распределения элементов при различных положениях вакуоли.

На примере разобранный вакуоли покажем проявление еще одного эффекта, который осложняет правильную интерпретацию полученных данных. На рис. 3 хорошо видно, что в вакуоли имеются участки, где зарегистрировано присутствие почти всех элементов, обнаруженных в вакуоли.

Большое число изученных вакуолей дает основание предположить, что для них характерно присутствие в равной степени как простых соединений в осадках типа хлоридов, сульфатов, карбонатов и других, так и соединений весьма сложного состава.

Анализируя картину распределения химического состава осадков в вакуолях, иногда бывает трудно определить, относится ли зарегистрированный элемент в данном месте вакуоли к обнаруженному в этом месте минеральному виду или же присутствие его объясняется другими причинами.

В зависимости от физико-химических условий возможно одновременное или последовательное выпадение из раствора различных минералов в осадок при понижении температуры. В первом случае содержание вакуоли будет представлять тонкодисперсную смесь минералов, во-втором - различные минералы будут располагаться послойно. Если в первом случае зарегистрированная картина распределения совместно сосуществовавших элементов не характерного для минерального вида вызвана наличием тонкодисперсной смеси минералов, то во втором случае такое сосуществование элементов объясняется возбуждением электронным зондом нижележащих слоев осадка вакуоли.

Таблица 1

Глубина проникновения электронов в различных веществах при ускоряющем напряжении 20 кВ

Состав	Средний атомный или молекулярный вес	Средний атомный номер	Плотность	Глубина проникновения, мкм
Ca	40,08	20	1,55	6,3
Mg	24,3	12	1,74	6,2
SiO ₂	60,1	10	2,3	4,7
2MgO · SiO ₂	140,7	10	3,2	3,4
CaO	56,1	14	3,4	3,2
CaO · Fe ₂ O ₃	271,9	14,7	4,5	3,2
MgO · Al ₂ O ₃	142,3	10	3,6	3,1
MgO	40,3	10	3,6	3,0
Al ₂ O ₃	101,9	10	3,7	3,0
MgO · Fe ₂ O ₃	200	13,7	4,5	2,6
U	238	92	18,7	0,67

В табл. 1 приведены данные, характеризующие глубину проникновения электронов в различные минералы при ускоряющем напряжении 20 кВ. Видно, что глубина проникновения электронов сильно зависит от плотности вещества и в меньшей мере от среднего атомного или молекулярного веса. Для вещества с малой плотностью глубина проникновения электронов увеличивается.

Таким образом, если размер выделений мал, то электронный зонд способен возбуждать и нижежелезные осадки, искажая тем самым реальную картину распределения фазового состава. При изучении распределения для большинства элементов можно существенно уменьшить длину проникновения электронов в вещество, понижая ускоряющее напряжение до потенциала возбуждения рентгеновского излучения. Но при этом надо иметь в виду, что при значительном понижении ускоряющего напряжения (5 кВ и ниже) становится труднее добиваться хорошей фокусировки зонда, его размеры растут, соответственно падает локальность.

Микроанализатор MS-46, который был использован для изучения твердых осадков в вакуолях, имеет четыре регистрирующих

канала, что позволяет вести анализ одновременно четырех элементов. Угол регистрации рентгеновского излучения для данного типа микроанализатора равен 18° . При поиске и первоначальном исследовании вакуолей использовались следующие приемы. В пределах выбранного участка шлифа (или аншлифа) проводится сначала качественный анализ состава осадков большого числа вакуолей, в результате которого выясняется наличие или отсутствие в них исследуемых элементов. При этом анализ необходимо проводить со всей тщательностью, исследуя зондом всю площадь вакуоли, так как, как правило, размеры большинства осадков крайне малы, а выделение, содержащее исследуемый элемент, часто бывает единственным в вакуоли. Проверить большое число вакуолей на все интересующие нас элементы очень сложно, поэтому для первоначального исследования обычно выбирается несколько элементов, исходя из данных спектрального анализа или руководствуясь собственными соображениями о предполагаемом составе вакуоли. В нашей работе такими элементами являлись: S, Fe, Ca, Cu, K, Na, Zn, Cl. Результаты заносятся в таблицу и из 30-40 исследованных вакуолей выбирается несколько наиболее богатых по элементному составу и по количеству твердых осадков. В первую очередь осадки исследуются на самые распространенные элементы: Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Cl, Cu, Zn и др. Наиболее представительные вакуоли проверяются на все элементы, присутствующие в данных спектрального анализа исследуемого минерала. Выбранные таким образом вакуоли фотографируются по площади в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении каждого из найденных элементов. Размер участка сканирования определяется размерами вакуоли (для MS-46 область сканирования может меняться от 50 до 400 мкм).

Снимок в токе поглощенных электронов отражает фазовое распределение на участке сканирования, а также в некоторой степени и топографию поверхности. Снимок в характеристическом рентгеновском излучении показывает распределение исследуемого элемента по площади сканирования, при этом по плотности точек можно судить о концентрации элемента.

На Табл. VI показан один из примеров качественного анализа осадков в вакуоли кварца. Образец для анализа любезно предоставлен авторам — инженером из Югославии Новаком Блечич. Из рассмотрения Табл. VI видно, что наряду с относительно мелкими выделениями отдельных осадков (Zn, Ni, As, Ti) встречаются довольно крупные агрегаты (Fe, Cu, Ca, S). Некоторые из них, вероятно, представляют собой на самом деле более мелкие выделения, расположенные близко друг от друга. Ввиду относительно большого размера зонда, статистического разброса импульсов и уменьшенной локальности, из-за того, что электроны, проникая в глубь образца, возбуждают рентгеновское излучение в объемах больших, чем размер зонда, изображения отдельных близко расположенных выделений сливаются друг с другом. Кроме того, в картину распре-

деления элементов дополнительный эффект вносит возбуждение зондом никележащих осадков.

На характере распределения элемента в вакуоли сказывается способ подготовки полированной поверхности. На Табл. VI видно, что в результате полировки образца окисью хрома вся вакуоль оказалась забитой полировальной пастой. В связи с этим картина распределения для легких элементов (в данном случае Na, Al, Si) не совсем точно может отражать истинный характер распределения этих элементов.

Для проведения исследования образца на микроанализаторе можно воспользоваться стандартным методом подготовки поверхности, т.е. ее полировкой. Этот метод сводит к минимуму нежелательный эффект, связанный с рельефом поверхности. Но стремясь избавиться от одного нежелательного эффекта, привносим другой, а именно в процессе полировки полировальная паста забивает всю полость вакуоли. Тем самым мы лишаемся возможности изучения распределения элементов, входящих в состав пасты. Это обычно такие элементы, как Cr, Al, C. Кроме того, находящиеся под слоем пасты твердые осадки или совсем не возбуждаются зондом или возбуждаются крайне слабо. В свою очередь, возбужденное характеристическое рентгеновское излучение при выходе из образца также претерпевает значительное поглощение в слое полировального материала. Для легких элементов, обладающих большей длиной волны характеристического рентгеновского излучения, как отмечалось выше, это поглощение особенно велико и анализ распределения элементов затруднен. Для получения картин распределения приходится применять большие токи, а с увеличением тока растет и размер зонда, ухудшается его локальность. Локальность зонда также падает вследствие рассеяния электронов в слое полировального материала. При полировке на алмазной пасте ситуация улучшается, но не намного. В результате полировки твердые осадки выпадают из вакуоли, а некоторые минералы легко растворяются при неоднократной промывке образца. Это подтверждается отсутствием во многих вакуолях таких распространенных элементов, как хлор и щелочные элементы.

Возможность избавиться от этих недостатков появилась при исследовании вакуоли на поверхности свежих сколов. Несмотря на общее ухудшение качества поверхности, этот метод подготовки образца оказался намного эффективнее. Основное преимущество метода заключается в возможности изучать содержимое вакуоли непосредственно без присутствия посторонних веществ. Отсутствие пасты в полости вакуоли намного увеличивает возможность правильной идентификации минералов-узников. На Табл. VII показан один из таких минералов. Максимальная интенсивность для элементов Nb, Ta, Fe, W, Ti, Sc, Mn наблюдается в центральной части вакуоли, где, как видно на снимке в поглощенных электронах, находится минерал-узелок. Анализ полученных данных позволяет отнести этот минерал к тапиолиту (Fe, Mn)(Nb, Ta, Ti, W, Sc)₂O₆.

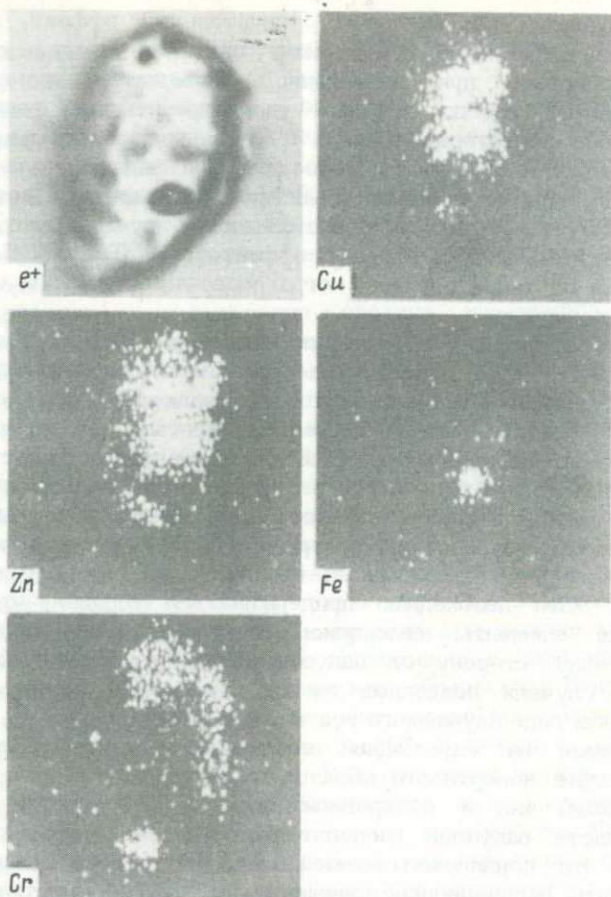
Предполагаемый значительный отрицательный эффект, связанный с неровностью поверхности скола, оказался не столь существенным, поскольку при достаточном количестве исследуемого минерала можно всегда получить удовлетворительный скол. При таком способе подготовки образца к исследованию потеря информации сводится к минимуму. Более того, в ряде случаев жидкая фаза вакуоли при ее вскрытии выплескивается на плоскость скола и кристаллизуется, что дает возможность изучать этот осадок вакуоли без искажающих картину эффектов. На Табл. VIII зафиксирован один из таких случаев, когда содержимое вакуоли частично выплеснулось наружу.

Еще одно преимущество, которое появляется при изучении свежих сколов, — это возможность проводить полуколичественный анализ содержимого вакуоли, сущность которого заключается в следующем: выяснив полный элементный состав интересующих нас фаз, используя поочередно каждый из элементов в качестве реперного и измеряя в данной точке интенсивность всех других элементов, мы можем в конечном итоге получить не только разделение фаз по элементному составу, но также и соотношение интенсивностей для каждого из элементов, входящих в интересующие нас фазы. При этом необходимо придерживаться условия, чтобы все исследуемые элементы измерялись спектрометрами, расположенными по одну сторону от вакуоли. Полуколичественный анализ во многих случаях позволяет вполне однозначно решать вопрос о минеральном виде изучаемого осадка.

Остановимся на еще одной возможности изучения вакуолей. При подготовке поверхности образца к исследованию как методом чистого скола, так и полировкой плоской поверхности определенная часть вакуолей располагается настолько близко к поверхности, что появляется возможность с помощью электронного зонда изучать распределение элементов в этих невскрытых вакуолях [4].

Как уже отмечалось выше, повышение угла регистрации характеристического рентгеновского излучения при изучении вакуолей необходимо по двум взаимосвязанным причинам: 1) для уменьшения длины поглощенного слоя в исследуемом образце (см. рис. 1), 2) для уменьшения влияния "краевого эффекта". По этой причине изучение невскрытых вакуолей можно успешно применять только для микроанализаторов, имеющих большие углы регистрации характеристического рентгеновского излучения. На рис. 4 показана невскрытая вакуоль в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении Fe_{K_a} , Ti_{K_a} , Cr_{K_a} , Ca_{K_a} . Она изучена на микроанализаторе с большим углом регистрации рентгеновского излучения.

Изучение невскрытых вакуолей с помощью электронного зонда имеет и преимущества и недостатки. Основное преимущество заключается в возможности изучения осадка вакуоли в совершенно



Р и с. 4. Химический состав осадков в не вскрытой вакуоли кварца. Растровое изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ и в характеристическом рентгеновском излучении K_{α} : Cu, Zn, Fe, Cr

нетронутым виде. Одновременно для прозрачно-полированных шлифов появляются хорошие условия наблюдения содержимого вакуоли в проходящем свете с помощью оптического микроскопа. К недостаткам можно отнести наличие неопределенного по толщине слоя, отделяющего вакуоль от поверхности. Толщина этого слоя может меняться в широких пределах не только для различных вакуолей, но и для одной и той же вакуоли. В ряде случаев толщина слоя становится настолько большой, что исчезает возможность зарегистрировать присутствие некоторых преимущественно легких элементов. Для не вскрытых вакуолей отсутствует возможность проводить полуколичественный анализ твердых осадков. Не вскрытые вакуоли не избавляют также и от нежелательного эффекта, связан-

ного с неровностью поверхности. В этом случае имеется скрытая неровная поверхность. Это создает различные условия поглощения характеристического рентгеновского излучения, возбужденного в различных местах стенки вакуоли.

В заключение нужно отметить, что рентгеновский микроанализатор можно с успехом применять для анализа состава твердых осадков в вакуолях различных минералов.

Полученные результаты позволяют надеяться на то, что при дальнейшем развитии метода исследования можно будет получать однозначную информацию о количественном составе осадков.

Необходимо сказать несколько слов о перспективах дальнейшего использования микроанализатора и о направлении исследования в данной области. Если производить съемку картин распределения на цветную пленку, применяя для каждого исследуемого элемента свой светофильтр, то можно на одном кадре получить распределение нескольких элементов, что важно для разделения по составу близлежащих осадков.

Получение снимков на электронном сканирующем микроскопе и отождествление отдельных осадков с данными, полученными на рентгеновском микроанализаторе, позволят однозначно решать вопрос о качественном составе осадков.

Количественный анализ минералов-узников можно производить, извлекая их на реплику. Зная размер включений, можно, используя методику количественного анализа малых выделений в нейтральной матрице, рассчитать их химический состав.

МЕТОДИКА ЭМИССИОННОГО МИКРОСПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МИКРОВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Метод разработан совместно с Н.В. Королевым и В.В. Рюхиным [4]. Он дает представление об общем среднем составе жидкой фазы и легко растворимых в воде осадков вакуолей. Повышенная чувствительность (10^{-9} – 10^{-1} г) спектрального анализа микронавесок по сравнению со спектральным анализом больших навесок (30–150 мг) обусловлена совершенной юстировкой вспышки (светящегося облака) по отношению к щели спектрографа, т.е. более высоким оптическим коэффициентом полезного действия. Эта особенность микроспектрального анализа позволяет определять из небольшой по массе пробы многие элементы, в том числе и с высоким потенциалом возбуждения – фтор, хлор, серу.

Для анализа отбирается очень маленький кусочек минерала, содержащего газовой-жидкие включения одного типа: первичные или вторичные в зависимости от задачи, поставленной перед исследователем. Этот кусочек промывается бидистиллированной водой, чтобы удалить пыль с его поверхности, а затем мелко измельчается между двумя сапфировыми (корундовыми) пластинками. После этого на порошок минерала наносится капля бидистилли-

рованной воды общим объемом $0,1 \text{ см}^3$. Через 2–3 мин водная вытяжка из порошка минерала отсасывается с помощью пипетки. Чтобы в вытяжке не оказались мелкие твердые частицы минерала, она фильтруется с помощью тонкой полоски фильтровальной бумаги. Две капли вытяжки, отобранные пипеткой через фильтровальную бумагу, наносятся на чистую поверхность полированного оптического кварцевого стекла. Слабым нагревом стекла с каплями раствора над пламенем спиртовки последнее выпаривается. На стекле после выпаривания остаются два пятна, состоящие из осадков веществ, растворенных в капле воды. Полученные осадки наносятся (натиранием) на торцы двух медных электродов и анализируются с высокой чувствительностью на приспособленной для этой цели спектральной установке МСП-2 конструкции Н.В. Королева [5].

Высоковольтный электрический импульс-искра между кончиками электродов испаряет и возбуждает нанесенное на электроды вещество. Светящееся облако, образующиеся при электрическом разряде между кончиками электродов и кварцевой линзой в приборе, проектируется на щель спектрального аппарата. Последний представлен спектрографом с двумя сменными плоскими дифракционными решетками. С решеткой, имеющей 1200 штрихов на 1 мм (штр/мм), спектрограф имеет обратную дисперсию 10 \AA/мм . При замене решетки с 1200 штр/мм на 600 штр/мм можно фотографировать видимый участок спектра от 440 до 880 нм с обратной дисперсией 20 \AA/мм . Выходное относительное отверстие спектрографа со стороны камеры составляет примерно $1/16$.

Электрическая энергия, выделяющаяся в промежутке между электродами при одиночном разряде, достаточна, чтобы получить на чувствительной фотопленке интенсивную спектрограмму. Для получения спектрограмм очень маленьких количеств вещества, наносимого на кончики электродов, применяется генератор одиночных импульсных разрядов.

Спектрограммы хорошего качества можно получить с указанным выше спектральным прибором при следующих параметрах разрядной цепи генератора: а) емкость конденсатора $1,5 \text{ мкФ}$, б) самоиндукция катушки 15 мкГ , в) расстояние между основными электродами вспомогательного промежутка 6 мм, г) расстояние между электродами в аналитическом промежутке $1,5 \text{ мм}$ (электроды диаметром $2,5 \text{ мм}$ заточены на усеченный конус с площадкой на конце диаметром $1,0 \text{ мм}$). Высокое напряжение при сравнительно небольшой самоиндукции разрядной цепи обеспечивает протекание через разрядную цепь кратковременных, но сильных электрических токов.

Высокая жесткость импульса позволяет получать в спектре микропробы линии элементов с высокими потенциалами возбуждения.

В результате исследований газовой-жидкой включений на этом приборе в составе жидкой фазы были определены Cl, F, B, C, S, Na, K, Ca, Mg, Al, Be, Fe, Cr, Mn, Ni, Ga, Sn, CN.

В заключение следует подчеркнуть, что микроспектральный анализ позволяет определять с чувствительностью 10^{-9} г почти все элементы системы Менделеева. Особенно важно и то, что на основании этого метода можно судить как о катионной, так и об анионной части растворов, заключенных в вакуолях минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.
2. Грицаенко Г.С., Боярская Р.В. Применение реплик с извлечением к изучению микронеоднородности рудных минералов. - Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
3. Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Борисовский С.Е., Лупанов Л.М. Применение рентгеноспектрального микроанализа и электронной микроскопии для изучения осадков в вакуолях минералов. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
4. Доломанова Е.И., Королев Н.В., Рюхин В.В. Методика микроспектрального определения состава газовой-жидких включений в кварце. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 7.
5. Доломанова Е.И., Дидер В.В., Рожанский В.Н., Элинсон М.М. Состав твердых осадков в некоторых газовой-жидких включениях в морионе по данным рентгеноспектрального точечного анализа. ДАН СССР, 1966, 167, № 1.
6. Королев Н.В., Рюхин В.В., Колпаков М.И. О советской аппаратуре для оптического эмиссионного микроспектрального анализа. - В кн.: Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М.: Мир, 1968.

УДК 550.84

Л.П. НОСИК

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

Газово-жидкие включения в минералах, являющиеся консерватами минералообразующих сред, несут ценную информацию о процессах минерало- и рудообразования. Изучение включений связано с определенными методическими трудностями, которые вызваны в первую очередь очень маленькими размерами указанного объекта изучения (обычно несколько десятков микрометров). Это вызывает некоторые ограничения в применяемых методиках, требующих значительных количеств необходимого для исследования материала, которые могут быть получены не для всех видов геологических объектов. В связи с этим в практике термобарогеохимических исследований все шире применяются современные физические

методы исследования вещества, характеризующиеся высокой чувствительностью и точностью выполняемых измерений. Одним из таких методов является масс-спектрометрия.

В настоящее время во многих работах использованы результаты исследований изотопного состава химических элементов различного включений для решения различных геолого-геохимических задач [4, 5, 7, 8, 22, 23]. Современные масс-спектрометрические приборы предназначены для изучения изотопного состава химических элементов в чистых газах. Во включениях же минералообразующих сред обычно содержатся газовые смеси. Выполнение изотопного анализа этих смесей на имеющихся приборах приводит к значительным погрешностям производимых измерений. Эти искажения вызываются рядом причин, обусловленных отличиями режима прибора при анализе газовой смеси по сравнению с чистым газом. Проведение предварительного разделения газовой смеси для выделения чистых газовых компонентов не всегда представляется возможным в связи с недостатком исходного материала и большой сложностью компонентного состава близких по своим химическим и физическим свойствам газов. Для выполнения прецизионных измерений количественного химического и изотопного состава химических элементов газовых смесей содержимого включений требуется проведение усовершенствования известных методических и технических решений масс-спектрометрических исследований.

В настоящей работе последовательно обсуждаются технические решения и методические приемы, применяемые на стадиях подготовки проб, ввода газов в источник ионов, приема положительно заряженных ионов и регистрации, и даются рекомендации по их выбору, позволяющие достичь высокой точности проводимых измерений. Кроме этого, проводится рассмотрение возможностей применения масс-спектрометрических исследований содержимого включений для оценки физико-химических условий процессов минерало- и рудообразования и для решения других геолого-геохимических вопросов.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Подготовка проб к анализу

Подготовка проб к анализу включает отбор и выделение фракций исследуемого минерала и операции по извлечению газовой фазы из включений. Правильное выполнение выделения газовой фазы из включений существенным образом влияет на качество последующего анализа. Экстракция газовой фазы в настоящее время осуществляется механическим и термическим способами.

При механической экстракции включения минералообразующих сред разрушаются вследствие измельчения навески дроблением, истиранием и т.п. [7, 23, 22]. Выделенная газовая фаза непосред-

ственно переводится в масс-спектрометр. Механическое измельчение минерала сопровождается резким увеличением его поверхности. При этом поверхностная активность измельченного материала может привести к изменению состава экстрагированной газовой фазы в связи с сорбционными явлениями. Известно, что сорбционная способность различных газов активными поверхностями неодинакова. Это приводит к тому, что при механическом методе вскрытия нарушаются соотношения компонентов газовой смеси. Сорбционные процессы приводят к фракционированию изотопов, так как легкие изотопы в силу своей более высокой химической активности быстрее связываются с поверхностью — активным слоем измельченного материала.

Для выяснения влияния сорбционных процессов на химический и изотопный состав газовой смеси нами были выполнены следующие эксперименты. Кусочки кварца общим весом 5 г измельчались в вакуумной ступке ($4 \cdot 10^{-2}$ тор) до фракции $< 0,01$ мм. Измельченный материал откачивался до вакуума $2 \cdot 10^{-7}$ тор при нагреве до 500°C для снятия сорбированных газов. После остывания ступки до комнатной температуры в нее вводилось определенное количество газа $\text{CO}_2(PV_{\text{CO}_2})_1$ с известным изотопным составом

углерода ($\delta_1^{13}\text{C}$). Через 16 ч были измерены содержания и изотопный состав углерода газа $\text{CO}_2(PV_{\text{CO}_2})_2$ и $\delta_2^{13}\text{C}$ в свободном объеме и сорбированного поверхностью кварца (PV_{CO_2}) и $\delta_3^{13}\text{C}$ (табл. 1).

Десорбция газа CO_2 из поверхностей кварца производилась при температуре 300°C .

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что сорбция CO_2 активной поверхностью кварца приводит к заметному уменьшению его исходного содержания и перераспределению изотопов углерода.

При экстракции газовой фазы из включений в минералах механическим способом в замкнутом объеме в воздушной среде [7] возникают дополнительные искажения газового состава. Экстрагированный таким способом CO_2 переводится в BaCO_3 , который в дальнейшем обрабатывается по известной методике [14] для выполнения масс-спектрометрических измерений. Очевидно, в этом случае, кроме ошибок, вызванных сорбцией экстрагированной газовой фазы, появляются дополнительные погрешности, связанные с избирательной сорбцией изотопов углерода воздуха, что нельзя учесть простым введением поправок на CO_2 в объеме воздушной среды при дроблении. Используемые Г.П. Мамчуром навески 2300–3000 г могут привести к существенным искажениям, что следует из результатов наших экспериментов по сорбции CO_2 из воздушной атмосферы на поверхности измельченного кварца весом 5 г (табл. 2). Порошок кварца предварительно прогревался при 800°C . Десорбция производилась при температурах 600 и 700°C .

Таблица 1

Изменение содержания и изотопного состава углерода газа CO_2 при сорбции его на порошке кварца в среде CO_2 при давлении 40 тор

Номер образца	$(PV\text{CO}_2)_2$, тор·см ³	$(PV\text{CO}_3)_3$, тор·см ³	$^{13}\text{C}_1$, ‰ δ_1	$^{13}\text{C}_2$, ‰ δ_2	$^{13}\text{C}_3$, ‰ δ_3
858	32,5	7,3	0	+0,60	-2,50
808	26,0	18,0	0	+0,80	-1,20
944	36,0	2,5	0	+0,50	-4,20
806а	30,0	10,0	0	+0,65	-1,90
808а	33,0	6,2	0	+0,56	-2,60

Таблица 2

Сорбция CO_2 из воздуха на порошке кварца

Режим	858		808		944		806а	
$T_{\text{нагр}}$, °C	600	700	600	700	600	700	600	700
P_{CO_2} , тор·см ³	0,22	0,08	0,62	0,09	0,18	0,04	0,80	0,50

Таким образом, сорбционные процессы при механической экстракции приводят к искажению количественного содержания газовых компонентов и к обогащению смеси легкими изотопами химических элементов газовой фазы, причем величины искажений могут перекрывать общую погрешность измерений системы. Следует также иметь в виду, что при механическом извлечении газовой фазы в анализ вовлекается содержимое включений различных генетических типов, которые могут существенно различаться как по химическому, так и по изотопному составу газовой фазы.

При нагревании образца исследуемого минерала во включениях происходит нарастание давления. Когда оно превысит прочностные характеристики минерала-хозяина, произойдет его расконсервация. Термическая экстракция газовой фазы включений имеет ряд преимуществ по сравнению с механической экстракцией. Во-первых, влияние сорбционных процессов на состав газовой фазы резко уменьшается, поскольку декрепитация включений не приводит к такому измельчению материала и образованию активной поверхности, как при механическом вскрытии. Во-вторых, экстракция газовой фазы при нагревании может выполняться в специально выбранном интервале температур, при этом в анализ вовлекается

Таблица 3

Содержание CO_2 , H_2O , SO_2 и изотопный состав углерода газа CO_2 , выделенных из включений в сотовом кварце при его нагревании

Номер навески	Температура нагрева, °C	Время нагрева, сек	PV выд. газа, тор·см ³			^{13}C	^{13}C
			CO_2	H_2O	SO_2	δ_i , ‰	$\delta_{\text{сред}}$, ‰
1	300	60	0,010	0	0,0020	-	
	450	60	0,044	0,001	0,0050	-19,4	-21,4
	600	60	0,151	0,012	0,0040	-22,0	
	800	60	0,051	0	0,0003	-24,5	
2	300	60	0,009	0	0,0004	-10,3	
	450	60	0,088	0,003	0,0004	-16,8	-20,7
	600	60	0,145	0,005	0,0009	-26,7	
	800	60	0,021	0	0	-	
3	300	60	0,010	0	0	-28,5	
	450	60	0,045	0	0,0010	-16,0	-20,9
	600	60	0,155	0,058	0,0010	-22,5	
	800	60	0,039	0,001	0,0010	-17,9	

Примечание. Результаты содержаний газовых компонентов пересчитаны

на 1 г кварца; $\delta_{\text{сред}}^{13}\text{C} = \frac{\sum \delta_i^{13}\text{C}}{n}$.

содержимое включений определенного генетического типа, что существенным образом повышает информативность анализа. Вместе с тем существует опасность, что в процессе нагревания газовой фазы могут протекать реакции, приводящие к искажению как химического, так и изотопного состава.

Для выяснения возможных искажений химического и изотопного состава, происходящих при нагревании, были выполнены следующие эксперименты. Исследования выполнялись на "сотовом" кварце, содержащем включения нескольких генетических типов. Первичные двухфазовые включения, равномерно распределенные в образце, гомогенизировались при температурах 370–390°C. Область их декрепитации находилась в интервале 450–600°C. Двухфазовые вторичные включения неравномерно распределены в образце, составляют около 20% общего количества включений, гомогенизируются в широком интервале температур 120–220°C; температуры декрепитации не превышают 300°C [9]. Кусочки кварца фракции 3÷2 мм весом 5 г помещались в кварцевую трубку, которая откачивалась до $2 \cdot 10^{-3}$ тор. Газовая фаза экстрагировалась при нагревании навески до температур 300, 450, 600 и 800°C и собиралась в ловушки, охлаждаемые жидким азотом. Результаты измерения содержаний газовых компонентов и изотопного состава углерода в газе CO_2 приведены в табл. 3.

Таблица 4

Содержание CO_2 , H_2O , SO_2 и изотопный состав углерода газа CO_2 , выделенный из включений сотового кварца при нагревании его в течение 1 ч при 800°C

Номер навески	$PV_{\text{выд. газа}}, \text{ тор} \cdot \text{см}^3$			$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
	CO_2	H_2O	SO_2	
1	0,253	0,015	0,001	-20,9
2	0,249	0,020	0,002	-21,7
3	0,265	0,010	0,001	-20,8
4	0,270	0,040	0,003	-21,5
5	0,245	0,025	0,004	-21,3

В фракцию газа, отобранного при нагреве до 300°C , попадает газовая фаза, десорбированная с поверхности образца и выделенная из основной группы вторичных включений. Разброс содержаний компонентов и изотопного состава углерода может быть объяснен неравномерным распределением вторичных включений. Газовая фаза, отобранная при нагреве навески $300-450^\circ\text{C}$, включает в себя содержимое сохранившихся до 300°C вторичных включений и относительно крупных или близко расположенных к поверхности зерен минерала первичных включений [11]. В интервале $450-600^\circ\text{C}$ вскрывается основная масса первичных включений. Содержание газовых компонентов в этом интервале максимальные (особенно по CO_2) и характеризуются хорошей сходимостью изотопного состава углерода. При нагреве $600-800^\circ\text{C}$ вскрываются мелкие первичные включения, при этом общее газосодержание уменьшается.

В этих экспериментах фракции газов, экстрагированных при более низких температурах, выводились из зоны температурного нагрева. Во второй серии экспериментов параллельные навески того же сотового кварца прогревались сразу при температуре 800°C (табл. 4). Таким образом, газовая фаза, выделяющаяся из вторичных включений, попадает в зону высоких температур, при которых резко возрастает кинетика реакций, приводящих к искажению газового и изотопного состава. Однако выделяющаяся газовая фаза достаточно быстро выводится из зоны реакции с помощью ловушки с жидким азотом. Среднее значение изотопного состава углерода в CO_2 из газовой фазы включений, отобранных по интервалам температур (см. табл. 3) и сразу при температуре 800°C (см. табл. 4), близко между собой. Это свидетельствует также о том, что газовые реакции, которые могут протекать в первичных включениях при

температурах до 600°C , не приводят к искажению результатов анализа.

Термический способ экстракции содержимого включений имеет определенные ограничения при выборе минеральных объектов исследования. Эти ограничения обусловлены в первую очередь различными процессами, происходящими при нагревании в исследуемом минерале, сопровождающиеся выделением газовой фазы. К ним относятся реакции разложения, дегидратации, а также процессы десорбции. При исследовании карбонатов, например, нельзя извлекать газовую фазу включений при температурах, превышающих температуры их разложения, поскольку вклад CO_2 в общий газовый состав превышает объем газа, содержащийся в самих включениях. При исследовании водосодержащих минералов, таких, как ангидрит и т.п., нельзя оценивать количество воды во включениях, вскрытых при температурах 800°C . Десорбцию газовой фазы при нагревании следует учитывать при исследовании таких минералов, как полевые шпаты, поскольку одним из основных продуктов их разложения является каолин, обладающий большой сорбционной активностью. При учете всех этих факторов и правильном выборе температурных интервалов экстракции для включений определенного генетического типа метод термической экстракции имеет ряд преимуществ по сравнению с механической.

Приемы ввода газов в источник ионов масс-спектрометра

Исследования изотопного состава химических элементов масс-спектрометрическим методом можно производить как в газах, так и непосредственно в твердых химических соединениях. Поскольку методы ввода в источник ионов газов и твердых минералов существенно различны, то в настоящем разделе рассматриваются только методы введения газов.

В опытах Дж. Томсона газ в газоразрядную трубку вводился при низком давлении до эксперимента, а А. Ниром [21] — в процессе эксперимента путем введения в прибор А. Демпстера специальной системы для ввода газа в масс-спектрометр и постоянной высоковакуумной откачки. Однако в этом случае на результатах измерений сказывался режим работы натекателей и источника ионов. С. МакКинни [20] устранил эти недостатки и предложил производить измерения изотопного состава химических элементов в исследуемом газе относительно эталонного газа с известным изотопным составом химических элементов. Для реализации этого метода им был введен дополнительный канал в масс-спектрометр А. Нира. Каналы для исследуемого и эталонного газов поочередно подключаются к источнику ионов электромагнитными клапанами. В настоящее время известно большое число различных модификаций напускных систем, которые хорошо зарекомендовали себя при исследовании изотопного состава химических элементов в чистых газах [16, 20], однако они вызывают существенные искажения при исследовании

Таблица 5

Результаты измерения изотопного состава серы ($\Delta\delta^{34}\text{S}$, ‰) в газовой смеси ($\text{SO}_2 + \text{X}$)

Тип натекателя	Газовые компоненты (X)				
	He	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
Капилляр	+10,5	+2,0	+1,0	+2,9	+2,3
Диафрагма	+10,0	+2,2	+0,9	+2,5	+2,5

Таблица 6

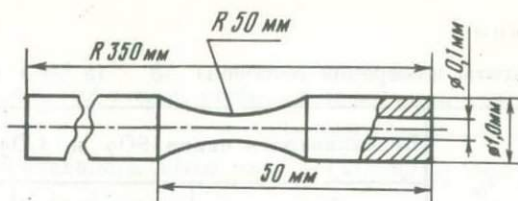
Величины погрешностей измерения изотопного состава серы в газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ при $\text{SO}_2 = 4,4 \text{ В}$

Интенсивность пиков CO_2 , В	Погрешность измерения изотопного состава ($\Delta\delta^{34}\text{S}$)		Интенсивность пиков CO_2 , В	Погрешность измерения изотопного состава ($\Delta\delta^{34}\text{S}$)	
	Капилляры	Диафрагмы		Капилляры	Диафрагмы
0	0	0			
0,13	+0,3	+0,4	2,75	+3,7	+3,5
0,65	+1,3	+1,3	4,63	+4,9	+4,7

газовых смесей, экстрагированных из включений минералообразующих сред.

Результаты измерения изотопного состава химического элемента в смеси газов относительно эталона чистого газа будут зависеть от количественного и качественного состава исследуемой смеси. Это наглядно иллюстрируется результатами следующего эксперимента (табл. 5). В источник ионов вводился эталонный газ SO_2 с известным изотопным составом ($\delta^{34}\text{S} = 0$) до достижения величин выходного напряжения усилителя по более распространенному изотопу 4,7 В. Затем он переводился в резервный объем. В источник ионов напускался другой газ до того же уровня выходного напряжения усилителя по более распространенному изотопу, после чего газы смешивались и без изменения настройки прибора проводилось изменение изотопного состава серы.

Из табл. 5 видно, что величина искажения результатов измерения изотопного состава серы в бинарной смеси газов $\text{SO}_2 + \text{X}$



Р и с. 1. Конструкция капиллярного натекателя напускной системы

увеличивается с уменьшением молекулярного веса газа-примеси. Тип натекателя не оказывает существенного влияния на результаты измерений (рис. 1).

Для повышения давления перед натекателем в канале напускной системы и уменьшения объемов последнего капиллярные натекатели выполнялись в виде трубок, имеющих пережим за 50 мм до выходного конца.

Изменение количественного содержания в смеси газа примеси также приводит к искажению результатов измерения изотопного состава химического элемента. Добавление к известному количеству эталонного газа SO_2 (интенсивность пика 4,4В) различных количеств CO_2 таким же образом, как и в рассмотренном выше примере, резко сказывается на результатах измерений $\delta^{34}\text{S}$. С увеличением количества CO_2 увеличивается погрешность измерения (табл. 6). Учесть ошибки измерений изотопного состава конкретных газовых компонентов в смеси построением калибровочных кривых не представляется возможным, поскольку результаты измерения существенным образом зависят от режима работы источника ионов (табл. 7).

Таким образом, производить измерения изотопного состава химических элементов непосредственно в газовых смесях относительно чистого газа по методу Мак-Кинни с достаточной степенью точности нельзя. Это обусловлено в первую очередь тем, что режимы измерения химического компонента в газовой смеси отличаются от режима измерения чистого газа. Одним из способов повышения точности оценки изотопного состава конкретного газа в смеси является введение дополнительной операции по ее фракционированию и выделению чистых газовых компонентов.

В настоящее время для выделения чистых газов SO_2 и CO_2 применяются методы разделения, основанные на использовании температур снижения этих газов [15, 25]. Эти методы достаточно хорошо позволяют удалять из газовой смеси такие компоненты, как He_2 , N_2 , O_2 , инертные газы, а также H_2O , однако полное разделение SO_2 и CO_2 не достигается.

Нами разработан метод разделения газовых компонентов в смеси, основанный на использовании начала парообразования содержащихся в ней химических соединений [1]. Перед выполнением фракционирования компонентов снимается масспектр исследуемой

Таблица 7

Результаты измерения величины $\Delta\delta^{34S}$ (в ‰) в смеси газов

$\Delta\delta^{34S}, \text{‰}$	Интенсивность пиков SO_2 и CO_2 ($I_{\text{SO}_2} = I_{\text{CO}_2}$), В		
	1,5	3,0	4,0
$I_{\text{ф}}$ (оптим)	+3,0	+4,1	+4,2
$I_{\text{ф}}$ (оптим) - ΔI	+2,0	+3,1	+3,8
$I_{\text{ф}}$ (оптим) + ΔI	+4,4	+2,8	+2,0

Примечание. Напряжения на фокусирующем электроде источника ионов ($I_{\text{ф}}$ (оптим) $\pm \Delta I$) подбирались по отклонению интенсивности пика I_{SO_2} на 0,5 В.

смеси газов, которая затем переводится в термостат, охлаждаемый жидким азотом. При снятии сосуда Дьюара происходит постепенное размораживание смеси. Испаряющиеся газовые компоненты идентифицируются с помощью масс-спектрометра. Максимальная чистота выделения любого химического компонента достигается при выдерживании температуры термостата в точках, отвечающих началу парообразования этого компонента, но до начала парообразования следующего компонента. Контроль за качеством экстрагирования газового компонента ведется масс-спектрометром при настройке его на газовый компонент, имеющий более высокую температуру парообразования.

Предлагаемый способ позволяет выделять газы с чистотой до 95%. Повышение степени очистки любого газового компонента достигается повторением указанных выше операций. Степень очистки газов влияет на точность измерения их изотопных соотношений. В табл. 8 приведены результаты замеров изотопного состава эталонного газа SO_2 , очищенного от CO_2 из исходной смеси 1:1.

Приведенные результаты показывают, что отклонения в измерениях изотопного состава серы после первой очистки не превышают 0,3‰ и повышаются при последующих очистках до 0,1-0,15‰. Выполненные аналогичные эксперименты по очистке CO_2 показали, что точность измерения изотопного состава после первой очистки составляет около 0,4‰.

Включения минералообразующих сред относятся к специфическим объектам исследования, одной из особенностей которых являются ограничения в количествах исходного материала, что не во всех случаях позволяет выполнять фракционирование компонентов из экстрагированных газовых смесей. В связи с этим для повышения точности замеров изотопного состава компонентов газа, окклюдированных во включениях, необходимо искать новые методические и аппаратные решения.

(SO₂ + CO₂) при изменении режима настройки источника ионов

	Интенсивность пиков SO_2 и CO_2 ($I_{\text{SO}_2} = I_{\text{CO}_2}$), В				
	5,0	6,0	7,0	8,0	9,2
	+2,9	+2,5	+2,1	+1,8	+1,7
	+4,3	+3,3	+3,0	+2,5	+2,2
	+1,4	+0,8	+0,7	+0,5	+0,4

Для повышения точности измерения изотопного состава химических компонентов в газовых смесях предлагается проводить измерения относительно эталонной газовой смеси, химический состав и содержания компонентов в которой полностью отвечают анализируемой. Нередко во включениях в минералах присутствуют сложные газовые смеси, состоящие из пяти и более компонентов. Составление для них соответствующих эталонов представляет собой достаточно трудоемкую задачу. В этих случаях рекомендуется производить предварительное фракционирование сложных газовых смесей на более простые группы. Если, например, в исследуемой смеси содержатся H_2O , CO_2 , SO_2 , N_2 и O_2 , то при изучении изотопного состава углерода и серы ее рекомендуется разбить на три группы: 1) H_2O при температурах -20°C , 2) CO_2 и SO_2 при температурах -150°C ; 3) N_2 и O_2 - -180°C . Изотопный состав серы и углерода определяется во второй группе.

Измерения изотопного состава серы и углерода, выполненные в бинарных газовых смесях ($\text{SO}_2 + \text{He}$; $\text{SO}_2 + \text{N}_2$; $\text{SO}_2 + \text{O}_2$; $\text{SO}_2 + \text{A}$; $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$) при использовании в сравнительном канале напускной системы аналогичной газовой смеси, составленной из чистых газов, показали, что точность измерений не ниже $\pm 10\%$ ($\Delta\delta^j$).

Для составления эталонных смесей обычная двухканальная напускная система дополнялась еще одним каналом напуска, содержащим калиброванный объем (рис. 2). Составление эталонной смеси газов включало в себя следующие операции.

1. Производится запись масс-спектра исследуемой смеси газов, по величинам пиков которого оценивается состав и содержание газовых компонентов.

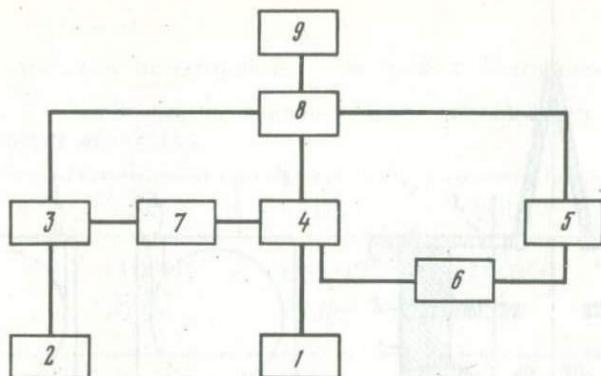
Таблица 8

Изотопный состав серы ($\Delta^{34}\text{S}$, ‰) при повторных очистках
газа SO_2 от CO_2

Исходное количество газов ($P_{\text{SO}_2} = P_{\text{CO}_2}$), тор.	Число очисток	Степень очистки, %	$\Delta^{34}\text{S}$, ‰
4	1	95,3	+0,32
	2	98,0	+0,20
	3	98,5	+0,10
	1	92,0	+0,30
100	2	97,5	+0,22
	3	98,6	+0,15

2. Чистые газовые компоненты последовательно вводятся в калиброванный объем дополнительного калибровочного канала до 0,74 интенсивности пика этого компонента в исследуемой смеси. При достижении пика указанной интенсивности каждый компонент поступает в смеситель, из которого после окончания составления эталонной смеси она переводится в объем эталонного канала напускной системы. Контроль за правильным составлением эталонной смеси осуществляется сопоставлением спектров. Изменения содержания газа примеси в пробе и эталоне, а также расфокусировка электронно-ионной оптики источника ионов не сказывается в указанном случае на результатах измерений. Предложенный способ измерения изотопного состава химических компонентов в газовых смесях имеет высокую точность ($\Delta\delta^J = \pm 0,1\text{‰}$) и может быть рекомендован для исследования газовой фазы содержимого включений.

В ряде случаев при решении различных геолого-геохимических вопросов бывает необходимым получение точной информации о содержаниях отдельных компонентов в газовых смесях включений минералообразующих сред. Оценка содержания этих компонентов обычно производится по интенсивностям пиков масс-спектра. При таких определениях возникают ошибки, зависящие как от состава и содержания химических соединений, так и от режима работы источника ионов и натекателя. Эти искажения могут достигать нескольких десятков процентов. Для уменьшения погрешности измерения Н. Шеховцов [18] выполняет калибровку прибора смесями, содержащими основные компоненты исследуемых газов. Сущность калибровки Н. Шеховцова сводится к составлению приближенной эталонной смеси газов, имеющих интенсивности ионного



Р и с. 2. Блок-схема напускной системы

1, 2 - устройства ввода газов в каналы; каналы напускной системы образца (3), калиброванный (4) и эталонный (5); 6, 7 - смесители; 8 - электромагнитные клапаны; 9 - масс-спектрометр

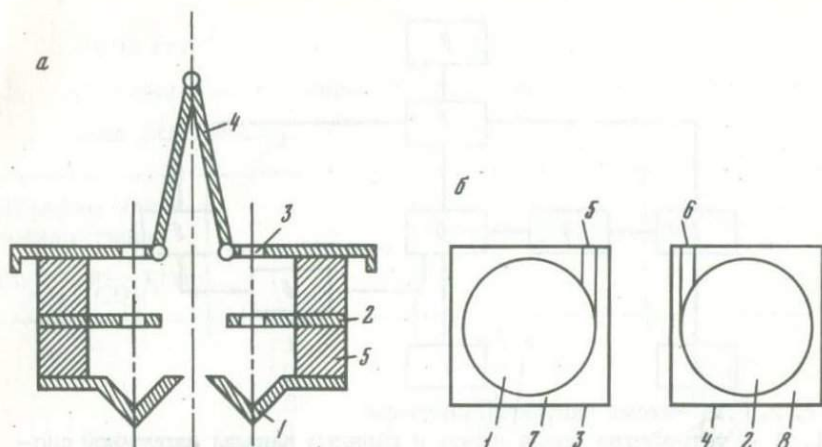
тока масс-спектральных линий (I_i). Этим интенсивностям отвечают парциальные давления этих компонентов (P_i). Коэффициент выхода ионов ($\alpha_i = \frac{I_i}{P_i}$) позволяет определить процентное содержание любого компонента газовой смеси.

Отсутствие учета в этом методе влияния второстепенных газовых компонентов и произвольная величина интенсивностей пиков газов калибровочной смеси приводит к погрешностям оценки содержания, достигающим $\pm 5\%$.

Более точные измерения содержания газовых компонентов достигаются путем составления эталонной смеси, химический состав и содержание компонентов которой полностью соответствуют исследуемой. При этом содержание газов определяется по давлениям, фиксируемыми в процессе их напуска в калиброванный объем. Такой способ позволяет проводить оценку количественных содержаний компонентов газовой смеси с точностью $\pm 0,1\%$.

3. Прием положительно заряженных ионов. При исследовании газовых компонентов в смесях измерения изотопного состава каждого химического элемента требуют различного расположения щелей приемника ионов, что обусловлено различием масс их изотопов.

Существующие в настоящее время масс-спектрометрические установки снабжены приемниками с неподвижными коллекторами и набором экранирующих пластин, рассчитанных на различные массы [20, 21]. Подстройка щелей может быть выполнена только в пределах отверстий в экранирующих пластинах. При переходе измерений от одного исследуемого элемента к другому следует заменять экранирующую пластинку, для чего необходимо осуществить остановку прибора, его перестройку и последующую разгонку.



Р и с. 3. Приемники ионов V-образными (а) и цилиндрическими коллекторами (б)

а - 1 - коллектор; 2 - антиднатронный электрод; 3 - входные щели; 4 - защитная петля; 5 - изоляторы;
 б - 1, 2 - коллекторы; 3, 4 - экраны; 5, 6 - входные щели; 7, 8 - изоляторы

При изучении изотопного состава различных элементов из одной газовой смеси такая процедура весьма трудоемка и сказывается на результатах анализа.

Для анализа изотопного состава определенных групп химических элементов (углерода в CO_2 и углерода и серы в смеси $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$) удобно пользоваться трехщелевым приемником ионов, разработанным Л.Л. Шаниным, позволяющим вести анализ указанных химических компонентов без остановки прибора [17]. Этот приемник не может быть применен при изучении содержимого включений, в состав которых входит большее число химических элементов в газовой фазе.

В. Стрижевым и другими [13, 30] разработан приемник ионов с подвижными щелями (рис. 3, а). Он содержит две или три приемные щели и V-образные коллекторы ионов, из которых две приемные щели и два коллектора ионов выполнены подвижными; защитную петлю; антиднатронный электрод; винтовое устройство одновременного перемещения приемных щелей, антиднатронного электрода и коллектора ионов.

При попадании в этот приемник ионов пучка ионизированных частиц на незащищенных поверхностях коллекторов возникают днатронные эффекты, обуславливающие появление электронно-ионной связи между коллекторами, что приводит к нестабильности измеряемых ионных токов и снижению точности измерений. Об этом свидетельствует, в частности, изменение значений $\Delta\delta^{34}\text{S}$ измеряемых

Таблица 9

Результаты измерения $\delta^{34}\text{S}$ в пробе с изотопным составом $\delta^{34}\text{S} = 10\text{‰}$ при изменении напряжения (E, B) на антидинаatronном электроде

E, B	50	100	200	300
$\delta^{34}\text{S}$	+10,06	+10,50	+10,80	+11,20
$\Delta\delta^{34}\text{S}$	+0,06	+0,50	+0,80	+1,20

Таблица 10

Изотопный состав серы газа SO_2 измеренный при смещении приемных щелей относительно оси приема

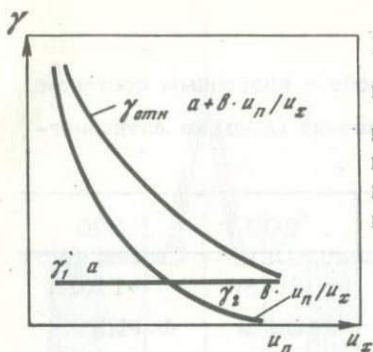
Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ исследуемого газа, ‰	Смещение, мм	Погрешность измерения $\Delta\delta^{34}\text{S}$, ‰	Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$ исследуемого газа, ‰	Смещение, мм	Погрешность измерения $\Delta\delta^{34}\text{S}$, ‰
0,00	+3	+0,01	10,00	+3	+0,14
	0	+0,02		0	+0,25
	-3	+0,02		-3	+0,33
5,00	+3	+0,08	20,00	+3	+0,19
	0	+0,12		0	+0,35
	-3	+0,18		-3	+0,50

Примечание. Смещение оси симметрии щелей относительно оси приема вверх (+), вниз (-).

величин $\delta^{34}\text{S}$ в одной и той же пробе при изменении величины напряжения на антидинаatronном электроде (табл. 9).

Кроме того, предлагаемое устройство не позволяет установить строго симметрично щели относительно оси приема. Несоблюдение симметричности положения щелей относительно оси приема вызывает появление дополнительных ошибок измерения. О величинах возникающих искажений можно судить по результатам измерения изотопного состава серы, выполненных при смещенных положениях щелей относительно оси приема (табл. 10).

Изменение положения щелей при измерениях изотопного состава серы в газе SO приводит к еще более значительным искажениям.



Р и с. 4. Зависимость относительной погрешности $\gamma_{отп} = \pm \left(a + b \frac{u_n}{u_x} \right)$ от показания прибора (a и b — безразмерные коэффициенты, характеризующие класс прибора; u_n — предел измерения напряжения; u_x — измеряемая величина)

При изотопном составе серы $\delta^{34S} = +10\%$ в исходной смеси и симметричном смещении щелей относительно оси приема вниз на 5 мм погрешность измерения достигает $+2,23\%$. Масс-спектрометрические установки с многощелевыми приемниками ионов (SMP=250, TSN=206 SA) также содержат антидинаatronный электрод, вызывающий ошибки измерения, обусловленные рассмотренными выше причинами.

Нами сконструирован приемник ионов, не содержащий антидинаatronный электрод и позволяющий с высокой точностью производить измерения изотопного состава независимо от положения щелей относительно оси приема (см. рис. 3, б).

Приемник ионов содержит два абсолютно черных коллектора, устройства для их перемещения и гибкие тоководы. Коллекторы выполнены в виде цилиндра с отверстием, симметрично смещенным относительно его оси вдоль образующей. Кроме этого, абсолютно черные коллекторы помещены в металлический подвижной экран и между ними расположен изолятор. Максимальное расстояние между центрами щелей равно выходному диаметру анализатора, а минимальное — около 5 мм. Результаты измерения изотопного состава серы в пробах газа SO_2 ($\delta^{34S} = 0; 5; 10; 20\%$) при симметричных смещениях щелей относительно оси приема на ± 3 мм показали, что погрешности измерения не превышают соответственно 0,02; 0,03; 0,04 и 0,06% (рис. 4).

Предложенный приемник ионов позволяет перемещать щели, т.е. вести перенастройку масс-спектрометра с одних измеряемых масс на другие без остановки прибора. Таким образом, при использовании нового приемника достигается высокая точность измерения изотопного состава химических элементов, в том числе и в газовых смесях, что особенно важно при изучении включений минералобразующих сред.

РЕГИСТРАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ИОНОВ

В применяемых при масс-спектрометрических измерениях электрических детекторах ионный пучок поступает на металлический коллектор, который заземлен через высокоомное сопротивление. Заряд

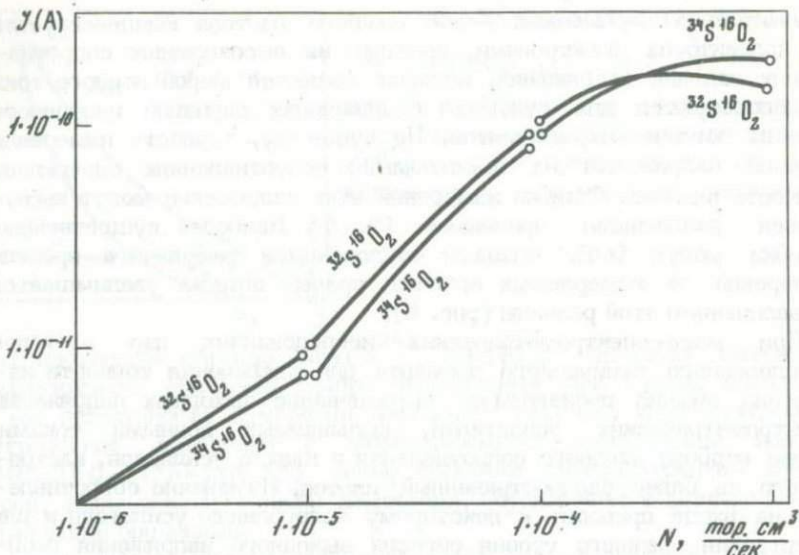
положительно заряженных ионов каждого изотопа компенсируется на коллекторах электронами, вызывая на высокоомных сопротивлениях падение напряжений, которые являются мерой ионного тока и используются для суждения о величинах вариаций изотопного состава химических элементов. По существу, точность измерения падений напряжения на высокоомных сопротивлениях определяет точность анализа. Ошибки измерений этих напряжений могут вызываться различными причинами [2, 6]. Наиболее существенные ошибки могут быть вызваны отклонениями выбранного предела измерений от измеряемых величин, причем ошибка увеличивается с увеличением этой разницы (рис. 5).

При масс-спектрометрических исследованиях пар изотопов определенного химического элемента для увеличения точности измерений обычно производится выравнивание выходных напряжений электрометрических усилителей, вызываемых ионными токами, путем подбора входного сопротивления в канале усилителя, настроенного на более распространенный изотоп. Изменение сопротивления на входе приводит к некоторому загроблению усилителя и для достижения прежнего уровня сигнала выходного напряжения необходимо увеличить поток газа на входе источника ионов. Увеличение потока газа на входе источника приводит к искажениям измеряемых величин изотопного состава (рис. 6).

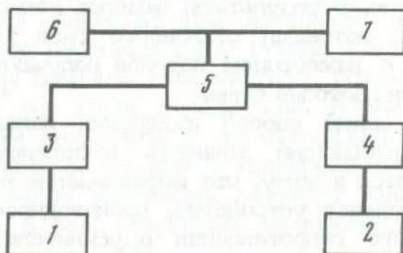
Приведенные на рис. 6 результаты замеров ионного тока, вызываемого различными потоками эталонного газа SO_2 , свидетельствуют о том, что с изменением потоков получаются расхождения в оценке соотношения изотопов серы.

Нами применен новый способ измерения положительно заряженных ионов, повышающий точность выполняемых измерений. Сущность его сводится к тому, что выравнивание сигналов, поступающих на измерительное устройство, производится не путем изменения высокоомного сопротивления в усилителе, а путем введения специального преобразователя напряжений. Преобразователь позволяет преобразовывать постоянное напряжение, снимаемое с выхода усилителя, в новые электрические сигналы, характеризующиеся частотой повторения импульсов. Трансформируемая частота прямо пропорционально связана с величиной поступающего сигнала ($f = \phi(I)$). Преобразователями снабжены оба канала усилителя. На входе диапазон измеряемых напряжений разбит на поддиапазоны 0,01-0,1, 0,1-1,0 и 1,0-10В. При преобразовании напряжений в любом из этих диапазонов на выходе формируются сигналы с частотой 0 - 10 кГц. Введение преобразующего устройства позволяет в оптимальных режимах производить измерения изотопного состава любого химического элемента. Таким образом, достигается максимальная точность измерения, поскольку в измерительное устройство поступают сигналы, соотношение уровней которых близко.

Блок-схема измерительного устройства, позволяющая реализовать рассмотренный выше способ, приведена на рис. 6. С усилителей (1, 2) подаются напряжения на преобразователи (3, 4), на



Р и с. 5. Зависимость изменения ионного тока (I) от величины потока газа SO_2 (N) в источник ионов



Р и с. 6. Блок-схема измерительного устройства

1, 2 - усилители постоянного тока; 3, 4 - преобразователи постоянных напряжений в переменные; 5 - измеритель отношений частот; 6 - цифрпечатающее устройство; 7 - ЭВМ

которых установлены соответствующие поддиапазоны напряжения. Выбор поддиапазонов определяется необходимостью приведения отношений сигналов в сравнительных каналах к единице. Преобразованные в импульсы напряжения поступают на измеритель отношений частот (5), снабженный цифрпечатающим устройством (6) и вычислительной машиной (7) для программного подсчета результатов.

Использование предложенной измерительной системы на масс-спектрометре МИ-1309 позволило получить точность измерений в пределах $\pm 0,05\%$ (табл. 11).

Таблица 11

Погрешности измерений изотопного состава углерода, кислорода и серы при входных сопротивлениях усилителей $R_1 = 1 \times 10^{12}$ Ом и $R_2 = 4,7 \cdot 10^{10}$ Ом

Химическое соединение	Изотопный состав, ‰			Погрешность, ‰ $\Delta\delta^j = \delta_i - \delta_{cp}$
	δ_i^{34S}	δ_i^{13C}	δ_i^{18O}	
SO ₂	+6,45	-	-	+0,05
	+6,40	-	-	0
	+6,35	-	-	-0,05
	+6,44	-	-	+0,04
	+6,36	-	-	-0,04
CO ₂	-	-10,00	-	+0,04
	-	-10,05	-	-0,01
	-	-10,03	-	+0,01
	-	-10,08	-	-0,03
	-	-10,06	-	-0,02
CO ₂	-	-	+4,65	+0,02
	-	-	+4,60	-0,03
	-	-	+4,62	-0,01
	-	-	+4,68	+0,05
	-	-	+4,61	-0,02

Предложенный способ измерения величин изотопного состава химических элементов позволяет также существенно уменьшить исходные количества пробы при анализах химических элементов, содержащих изотопы с их низкой распространенностью. При изучении изотопного состава химических элементов в газовых смесях этот способ измерения не требует каких-либо перестроек измерительной аппаратуры при изменении ионных токов, вызываемых измеряемыми массами.

ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ

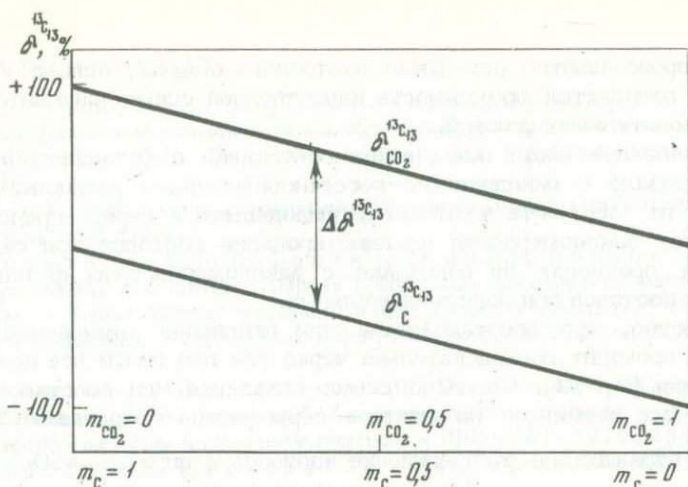
В процессе кристаллизации минерала из среды минералообразования происходит фракционирование изотопов химических элементов между твердой фазой и материнской средой. Коэффициенты фракционирования изотопов непосредственно зависят от физико-химических условий (температуры, окислительно-восстановительного потенциала и особенностей химического состава среды) [24]. Таким образом, выяснение особенностей фракционирования изотопов позволяет судить о физико-химических особенностях про-

цессов. Данные по изотопному составу любого химического элемента в одном минерале не несут достаточной информации об указанных особенностях, поскольку не позволяют определить коэффициенты фракционирования. Коэффициент фракционирования может быть получен только при изучении изотопного состава химического элемента, входящего в состав пары минералов, образованных одновременно из одного и того же минералообразующего раствора [24]. Однако в природе минералы образуются в некоторой последовательности и случаи совместного роста двух или более минералов относительно редки. Минералы, встречающиеся в тесных парагенетических ассоциациях, могут явиться одновременными по своему образованию. Для привлечения к указанным исследованиям пар, например жильный кварц и наблюдающиеся в нем минералы (молибденит, вольфрамит, касситерит, флюорит, киноварь и т.д.), одновременность их образования должна быть специально доказана. Изучение изотопного состава химических элементов в газовой-жидких включениях открывает новые возможности по выявлению физико-химических условий минералообразования. По существу, газово-жидкие включения являются консерватами минералообразующих сред, которые служили источником изотопов химических элементов, входящих в состав твердой фазы. В связи с этим изучение распределения изотопов какого-либо химического элемента в составе твердой фазы (минерал) и минералообразующем растворе (содержимое газовой-жидких включений) позволяет определить коэффициент их фракционирования.

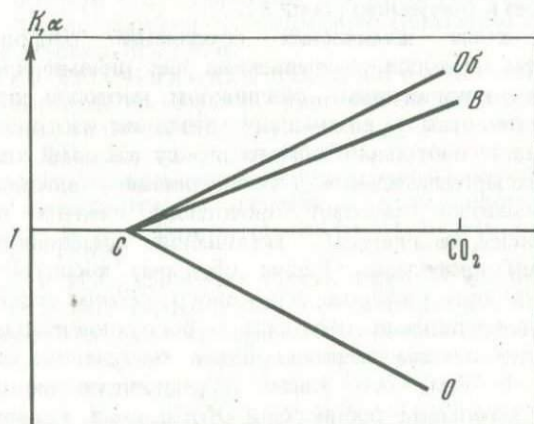
Таким образом, изучение изотопного состава химических элементов содержимого включений и минерала-хозяина позволяет решить ряд задач, рассмотрение которых проводится ниже.

Во-первых, коэффициент фракционирования изотопов химического элемента между минералом и средой минералообразования зависит от условий его образования, поэтому коэффициент фракционирования может служить типоморфным признаком минерала и определяет его место в ходе развития процесса [4, 5, 10].

Более тонкой и важной задачей является выяснение физико-химических условий минералообразования. Х.Сакаи [24] было показано, что в равновесных процессах коэффициент фракционирования изотопа между сосуществующими фазами не зависит от относительного содержания в них химических элементов (рис. 7). Таким образом, коэффициент фракционирования зависит только от температуры. В этом случае изучение изотопного состава содержимого включает и твердые фазы вмещающего минерала, открывает путь к оценке температуры минералообразования. Сущность этого методического приема при равновесных процессах сводится к оценке изотопного состава химического элемента, например серы в кристаллической структуре сульфидного минерала и в содержащихся в нем включениях. Полученный изотопный состав позволяет оценить коэффициент фракционирования и по нему определить температуры, так как $\Delta\delta^{34S} = \phi(T)$ [19]. Точность оценки этим методом темпе-



Р и с. 7. Изотопный состав углерода в газе CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) и углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}}$) при изменении содержаний CO_2 и C (m_{CO_2} и m_{C})



Р и с. 8. Характер изменения коэффициентов фракционирования изотопов (K) между различными формами углерода при окислении (O) и восстановлении (B) и при реакциях изотопного обмена ($Об$)

ратур определяется с одной стороны, степенью достижения равновесности процесса, с другой — правильностью оценки изотопного состава в газовой-жидких включениях, т.е. насколько полно исключено влияние вторичных включений (при подготовке материала к анализу и в ходе экстракции).

При неравновесных процессах нельзя оценить температуры минералообразования по величинам фракционирования изотопов, если

они сопровождаются реакциями изотопного обмена, однако в этом случае появляется возможность качественной оценки окислительно-восстановительных условий.

Образование новых химических соединений в большинстве случаев связано с окислительно-восстановительными реакциями. Несмотря на общность механизма, приводящего к перераспределению изотопов, закономерности фракционирования изотопов при окислительных процессах не совпадают с закономерностями фракционирования изотопов при восстановительных.

Известно, что восстановление или окисление химических элементов проходит последовательно через все или почти все продукты окисления [3, 12]. Согласно схеме окисления или восстановления химических элементов на примере серы можно представить механизмы, отражающие распределение изотопов в виде $S \xrightarrow{a1} SO_2 \xrightarrow{a2} SO_4^{2-}$ для окислительных процессов и в виде $SO_4^{2-} \xrightarrow{a1} SO_2 \xrightarrow{a2} S$ - для восстановительных. Согласно динамическим химическим различиям изотопов, окислительные процессы будут приводить к обогащению легкими изотопами более окисленных химических элементов, а при восстановлении к обеднению (рис. 8).

Образование новых химических соединений сопровождается фракционированием изотопов, вызываемым как динамическими, так и статическими химическими различиями изотопов химических элементов. Статические химические различия изотопов проявляются при реакциях изотопного обмена между атомами химических соединений. Экспериментальные исследования закономерности распределения изотопов реакций изотопного обмена позволили установить, что более окисленные химические соединения обогащаются тяжелыми изотопами. Таким образом, характер распределения изотопов при реакциях изотопного обмена совпадает с особенностями распределения изотопов в восстановительном процессе. Обогащение легким изотопом более окисленных элементов свидетельствует о том, что такое фракционирование изотопов обусловлено окислительным процессом. Обогащение тяжелым изотопом более окисленных химических элементов не может однозначно свидетельствовать о равновесных условиях процесса. Для решения этого вопроса следует привлекать дополнительные данные.

Таким образом, изучение изотопного состава химических элементов в сосуществующих минералах и капсюлированных в них газовой-жидких включениях позволяет получить дополнительную информацию о физико-химических условиях среды минералообразования. Вместе с тем показано, что данные изотопного состава S, C и O содержащего включений, полученные на серийных масс-спектрометрах, без проведения методических разработок, аналогичных указанным в настоящей статье, не всегда могут отвечать точности, необходимой для корректных физико-химических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барон Н.М., Квят З.И., Подгорная Е.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974.
2. Бахвалов О.А. Цифровые измерительные приборы. М.: МЭИ, 1970.
3. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Ленинград; Новосибирск: Госхимиздат, 1948.
4. Доломанова Е.И., Богоявленская И.Б., Боярская Р.В. и др. Формы нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений. - В кн.: Тезисы докладов республиканского совещания "Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования". Львов, 1975.
5. Доломанова Е.И., Носик Л.П. О возможности определения химического состава включений гидротермального раствора в вакуолях минералов методом масс-спектрометрии. - ДАН СССР, 1977, 234, № 5.
6. Ериолов Р.С., Живилов Г.Г., Кавернин И.Я. и др. Цифровые измерительные приборы. Л.: Энергия, 1977.
7. Мамчур Г.П. Изотопный состав углерода свободной CO_2 в серной руде. - В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Киев: Наукова думка, 1971.
8. Мамчур Г.П., Матвиенко А.Д., Ярыныч О.А. Изотопный состав углерода CO_2 включений в породах Коростенского плутона. - В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного симпозиума по геохимии стабильных изотопов. М., 1974.
9. Наумов Б.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температуры образования, гомогенизации и декрепитации газожидких включений. - ДАН СССР, 1966, 171, № 1.
10. Носик Л.П., Доломанова Е.И., Рождественская И.В. Особенности формирования оловорудных месторождений по данным изотопного состава углерода, кислорода и газожидких включений в минералах. - В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978.
11. Пашков Ю.Н., Пилоян Г.О. К вопросам теории метода декрепитации. - В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов, 1973.
12. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
13. Стрижов В.П., Устинов В.И., Гриненко В.А., Федоров В.С. Приемник ионов масс-спектрометра с подвижными щелями. - Приборы и техн. эксперимента, 1968, № 2.
14. Тейс Р.В., Найден Д.П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов.
15. Устинов В.И., Гриненко В.А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.: Наука, 1965.
16. Чупакин М.С. Введение газовых образцов в масс-спектрометр. Журн. аналит. химии, 1960, № 5.
17. Шанин Л.Л., Аракелянц М.М., Чернышев И.В. Определение радиогенного аргона методом изотопного разбавления. - В кн.: Материалы к III семинару по методам определения абсолютного возраста минералов и горных пород, Л., 1967.
18. Шеховцев Н.А. Магнитные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1971.
19. Юрей Г. Химия изотопов. Сборник работ под редакцией Я.К. Сыркина. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

20. McKinney C.R., McCrea I.M., Epstein S. et al. Improvements in mass-spectrometers for measurement of small differences in isotope abundance ratios. — Rev. Sci. Inst., 1950, 21, N 724.
21. Nier A.O. Mass spectrometer for isotope and gas analyses. — Rev. Sci. Inst., 1947, 18, N 398.
22. Roedder E., Ingram B., Hall W.E. Studies of fluid inclusions III extraction and analytical analysis of inclusions in the milligram range. — Econ. Geol., 1963, 58.
23. Rye R.O. The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. — Econ. geol., 1966, 61.
24. Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. — Geochem. J., 1968, 2.
25. Thode H.C., Macnamara I., Collins C.B. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. — Can. J. Research, 1949, 27 B.

УДК 550.84

Г.Б. НАУМОВ, В.Б. НАУМОВ

ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ

КАК ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ

В ИЗУЧЕНИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Включения в минералах, давно известные коллекционерам и естествоиспытателям, долгое время оставались вне пределов научного геологического знания. Несмотря на то, что еще в 1822 г. Г. Деви и несколько позднее Д. Брюстер отметили их широкое распространение в природных объектах, а Г. Сорби в 1957 и 1958 гг. дал достаточно подробное их описание, привел первые химические анализы, результаты замеров температур замерзания и гомогенизации, т.е., по существу, дал первые основы методов их изучения. Эти уникальные природные образования длительное время оставались вне поля зрения геологов и минералогов. Не случайно в своей фундаментальной работе "История минералов земной коры" В.И. Вернадский писал: "За последние 50-70 лет здесь наблюдается полный застой. Необходима энергичная работа в направлении, впервые ясно указанном Г. Сорби" [2, с. 269-270].

Такое положение вещей в значительной мере определялось уровнем методической базы, в то время явно недостаточным для всестороннего и систематического изучения столь малых и достаточно сложных объектов. Лишь по мере развития техники физических и химических исследований появились возможности их глубокого научного изучения. Этот процесс, начавшийся в середине нашего столетия, бурно развивается. Количество исследователей, научных ячеек, занимающихся изучением флюидных включений, и соответ-

Таблица 1

Данные о количестве работ, в которых изучены включения в минералах

Период	Число работ в период	Число работ за 1 год	Период	Число работ в период	Число работ за 1 год
1822-1900	101	1	1961-1965	393	79
1901-1950	151	3	1966-1970	826	165
1951-1955	116	23	1971-1975	1320	264
1956-1960	187	37	1976-1978	1290	430

ственно публикаций на данную тему растет весьма интенсивно (табл. 1). Значительную роль в этом развитии сыграли советские исследователи во главе с Н.П. Ермаковым и его учениками Ю.А. Долговым, Вл.А. Калюжным и многими другими. Из зарубежных исследователей огромный вклад в систематическое изучение включений в минералах внесен многочисленными работами Э. Реддера. Только за период 1963-1978 гг. проведено шесть всесоюзных и несколько международных совещаний в области изучения и применения флюидных включений в решении теоретических и практических вопросов геологии. Роль полученных результатов трудно переоценить, хотя работа в этом направлении, по существу, еще только начинается. Далеко не все применяемые методы достаточно надежно обоснованы теоретически и экспериментально, многие из них пока еще слишком сложны и не рассчитаны на массовое применение, столь важное в геологической практике. Не все результаты получают правильную интерпретацию. Все это неизбежно в период бурного развития. Однако именно это требует внимательного отношения к основам изучаемых явлений как для дальнейшего развития методов исследования, так и для их эффективного применения.

В краткой статье невозможно охватить все аспекты изучения флюидных включений. Этим вопросам посвящены специальные монографии [5, 7, 16, 17, 40]. Нам бы хотелось лишь привлечь внимание читателя к некоторым принципиальным вопросам изучения и применения включений для понимания геологических процессов, показать возможности и перспективы дальнейшего развития данной области знания.

Изучение флюидных включений в жильных и рудных минералах положило конец абстрактной дискуссии о рудных растворах и расплавах, основанной на косвенных доказательствах, заменив их прямыми наблюдениями фазового состояния минералообразующих

сред, дало новые количественные источники информации о химическом составе, температуре и давлении процессов минералообразования и рудогенеза, выдвинуло независимые методы анализа путей движения эндогенных растворов, их эволюции в пространстве и во времени. Все это стало возможным благодаря значительному совершенствованию методов изучения флюидных включений, использованию новейших достижений физики и химии в сочетании с традиционными приемами геологических исследований.

Уже первые микроскопические наблюдения включений при комнатной температуре дают весьма важную информацию об условиях кристаллизации минералов и их последующей истории. Отметим, что к настоящему времени включения описаны и изучены уже в 200 минералах. Если включения однофазовые жидкие — это указывает на низкие температуры, менее 50°C , водных растворов. Такие включения характерны для минералов соленосных отложений, а также для самых поздних минералов гидротермальных месторождений (кальцит, барит, цеолиты, гипс). Двухфазовые включения, состоящие из жидкости и газа, характеризуют более высокие температуры кристаллизации, причем чем больше процент газа, тем выше температура. Наличие в одном минерале нескольких серий включений с разным наполнением свидетельствует о существовании разных по своим параметрам растворов. По особенностям распределения этих серий включений в минерале обычно удается выявить их временную последовательность. Присутствие во включениях галита, наиболее часто встречающегося минерала-узника, свидетельствует о весьма высокой концентрации хлоридов — более 350 г/л. Иногда можно наблюдать от 2–3 до 5–10 минералов-узников. Фактически это уже растворы-рассолы сложного многокомпонентного состава. Часто во включениях наблюдается жидкая углекислота, что возможно лишь при содержании ее в гидротермальном растворе более 70–80 г/л. Для включений удобной геометрии при наличии фазы жидкой углекислоты можно достаточно точно вычислить концентрацию углекислоты, не прибегая к химическому анализу. В табл. 2 приведены все имеющиеся данные по наблюдениям при комнатной температуре фазового состояния включений в некоторых минералах. Отчетливо видна разница в фазовом составе, что, следовательно, указывает и на существенное различие в составе минералообразующих сред при кристаллизации этих минералов. Наличие в минерале включений силикатного расплава свидетельствует о его магматическом генезисе, причем по степени раскристаллизации можно оценить относительную скорость охлаждения данного минерала.

Однако несравненно более полную информацию можно получить при экспериментальном исследовании включений. Нагревая включения в специальных термокамерах, можно наблюдать фазовые изменения вплоть до достижения в них полной гомогенности. При этом однозначно решается вопрос об агрегатном состоянии минералообразующей среды. В табл. 3 приведены все данные (более

Таблица 2

Данные по составу эндогенных флюидов при кристаллизации некоторых минералов

Минерал	Число определений	Фазовое состояние включений при 20°C			
		однофазовые жидкие, %	двухфазовые газожидкие, %	трехфазовые с жидкой CO ₂ , %	многофазовые с твердыми фазами, %
Анкерит	51	0	94	6	0
Барит	163	12	84	4	0
Берилл	114	0	52	27	21
Гипс	30	83	17	0	0
Доломит	91	0	89	4	7
Кальцит	626	4	88	4	4
Касситерит	145	0	80	8	12
Кварц	2204	0	72	14	14
Киноварь	62	0	89	8	3
Сфалерит	476	0	96	3	1
Топаз	90	0	51	12	37
Турмалин	83	0	50	25	25
Флюорит	1026	0	86	6	8

Таблица 3

Данные об агрегатном состоянии минералообразующих сред

Минерал	Число определений	Агрегатное состояние		
		жидкое, %	жидкое + газожидкое, %	газовое, %
Берилл, топаз, турмалин	225	79	16	5
Кварц	2116	82	14	4
Касситерит	126	87	9	4
Кальцит, киноварь, флюорит	1714	97	3	0
Барит, доломит, сфалерит	763	98	2	0
Аксинит, анкерит, гипс, сидерит	120	100	0	0

5000 определений) по характеристике минералообразующей среды при кристаллизации пятнадцати самых типичных гидротермальных минералов. Газовое агрегатное состояние отмечается только для берилла, топаза, турмалина, кварца и касситерита (4–5% всех определений). Для остальных же минералов, а также для отсутствующих в табл. 3 гюбнерита, аурипигмента, реальгара, ангидрита, магнезита и целестина нет ни одного определения, указывающего на газовый характер минералообразующей среды. Таким образом, совершенно очевидно, что в подавляющем большинстве случаев кристаллизация упомянутых выше минералов происходит из жидких растворов. Эти данные свидетельствуют о высокой плотности минералообразующих растворов – более $0,5 \text{ г/см}^3$. Наиболее характерны плотности $0,7\text{--}1,0 \text{ г/см}^3$, но при температурах $500\text{--}750^\circ\text{C}$ они иногда достигают значений $1,3\text{--}1,7 \text{ г/см}^3$.

Важнейшим показателем геологических процессов является температура. Еще совсем недавно при исследовании гидротермальных месторождений приходилось пользоваться в лучшем случае такими оценками, как низкие, средние и высокие температуры. Включения в минералах позволяют определять температуры с большой точностью: гомогенизацию, характеризующую минимально возможную температуру кристаллизации, можно замерить с точностью $\pm 2\text{--}5 \text{ C}$. Проведенное недавно [23] по эталонным образцам сравнение температур гомогенизации, замеренных в 24 организациях СССР, показало, что, несмотря на существование разных конструкций термокамер, большинство исследователей замеряет температуры гомогенизации с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Многочисленные замеры температур гомогенизации показали, что диапазон действия гидротермальных растворов необычайно велик – от 50°C и менее до 800°C . В то же время выяснилось, что для многих минералов существует сравнительно узкий интервал наиболее благоприятных температур независимо от района нахождения, возраста, геолого-структурной позиции месторождений, их типов и т.д. Если, например, для минералов таких элементов, как молибден, олово, бериллий, вольфрам, характерен интервал $500\text{--}300^\circ\text{C}$, то для меди, цинка, свинца – это уже интервал $350\text{--}150^\circ\text{C}$, а для ртути, сурьмы, мышьяка, бария – менее 200°C .

Следует отметить также, что по данным изучения расплавных включений, полученным в последние годы, область существования силикатных расплавов приходится на интервал $1400\text{--}550^\circ\text{C}$. Таким образом, при температурах $800\text{--}550^\circ\text{C}$ возможно совместное существование как силикатных расплавов, так и гидротермальных растворов. О реальности этого явления свидетельствует нахождение в минералах гранитов и пегматитов сингенетичных первичных расплавных и флюидных включений, обнаруженных нами и О.Н. Косухиным [14].

Обратим еще раз внимание на то обстоятельство, что температуры гомогенизации не являются непосредственно температурами образования минералов. Поправки к температурам гомогенизации

всегда положительные, а величина их зависит от давления, состава и плотности минералообразующей среды. Небольшая, в пределах нескольких десятков градусов, разница в температурах го-могенизации включений даже в одном минерале может быть обусловлена не изменением температуры, а изменением давления. Здесь же отметим, что поправки к температурам декрепитации (взрывания) включений при оценке температур образования могут быть как положительными, так и отрицательными, а величина их зависит, кроме давления, состава и плотности флюида, также и от прочности минерала [34].

Давление — один из важнейших параметров минералообразующих систем. Не во всех случаях, конечно, удастся определить давление по флюидным включениям, но тем не менее появляется все больше данных, свидетельствующих о высоких значениях давлений при гидротермальном минералообразовании. В ряде случаев, когда по геологическим данным были оценены глубины в период минералообразования, а по включениям в минералах удалось определить давления, оказалось, что реальные значения давлений значительно превосходят величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузок. Такое избыточное давление характерно для скарновых, грейзеновых и метасоматических образований, а также и для многих жил крустификационного выполнения. По-видимому, благодаря этому избыточному давлению и происходит восходящее движение гидротермальных растворов.

Если к началу 1971 г. было получено только 160 определений температур и давлений гидротермальных флюидов, то к началу 1978 г. таких определений насчитывалось уже 880. В табл. 4 отражено распределение этих определений. Отчетливо видно, что большинство имеющихся определений приходится на интервал температур 200–400°C и на интервал давлений 500–1500 бар.

Помимо термобарических исследований, изучение микровключений дает прямой и надежный путь для реконструкции химического состава рудообразующих растворов. В последнее время все более широко используется криметрический метод, позволяющий по наблюдениям в индивидуальных включениях без их вскрытия оценивать состав и концентрацию водных растворов [1]. Кроме того, этим методом можно надежно диагностировать такие соединения, как углекислый газ, метан и сероводород [15, 21, 28, 33, 38 и др.].

Прямой метод химического анализа содержимого включений требует их вскрытия и извлечения содержимого. При наличии достаточно крупных включений успешно применяется метод анализа индивидуальных включений, при котором определяется как газовая, так и жидкая составляющая. Подобные методы хорошо описаны в литературе [18, 37] и дают весьма интересные результаты, позволяющие получить надежные характеристики минералообразующих флюидов и даже их кислотность [8]. При этом увеличение или уменьшение объема газового пузырька при вскрытии включений под слоем инертной жидкости, а также изменение объема

Таблица 4

Количество определений (в %) температур и давлений гидротермальных флюидов (общее число определений 881)

Давление, бар	Температура, °C								
	20-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	20-800
0-500	1,8	7,8	5,3	3,2	1,2	-	0,2	-	19,5
500-1000	0,1	6,2	13,0	6,9	2,2	0,9	0,1	-	29,4
1000-1500	0,1	1,0	10,9	6,9	2,9	1,0	1,2	1,8	25,8
1500-2000	-	0,1	2,9	4,2	1,5	1,3	0,9	-	10,9
2000-2500	-	-	0,1	1,2	1,6	0,9	0,3	-	4,1
2500-3000	-	-	-	1,1	0,7	0,9	0,1	0,5	3,3
3000-3500	-	-	0,1	0,4	0,6	0,2	0,7	0,1	2,1
3500-4000	-	-	-	0,1	0,9	0,7	-	0,3	2,0
4000-4500	-	-	-	-	0,1	1,2	0,4	0,2	1,9
4500-5000	-	-	-	-	0,2	0,1	0,5	0,2	1,0
0-5000	2,0	15,1	32,3	24,0	11,9	7,2	4,4	3,1	

при наложении различных давлений позволяют судить о давлении внутри включений при температуре вскрытия и при температуре гомогенизации [10]. Методы химического анализа жидкой фазы индивидуальных включений особенно интенсивно разрабатывались в 60-е годы. В последнее время количество работ в этом направлении заметно сократилось, однако можно надеяться, что дальнейшее развитие техники химических и физических измерений микрообъектов вновь оживит это интересное и плодотворное направление.

Основным ограничением применимости данных методов является редкая встречаемость включений необходимой величины, пригодных для индивидуального анализа. Особенно это относится к рядовым минералам гидротермальных руд, содержащим огромное количество флюидных включений слишком малого размера. Здесь обычно применяются методы валового анализа, дающие средние величины по большой группе включений. Несмотря на большое количество работ, методическая чистота и надежность валового анализа разработана пока еще слишком слабо. Приемы и методы современной аналитической химии позволяют анализировать весьма малые количества веществ с достаточной чувствительностью и точностью, однако результаты, получаемые в разных лабораториях, часто весьма существенно различаются между собой, значительно превышая возможные аналитические ошибки. Такое положение вещей обусловлено главным образом огромными трудностями, связанными с выделением веществ из столь малых по величине объектов без заметных загрязнений и потерь.

В последнее время для определения солевого состава растворов стал широко применяться метод водных вытяжек с предварительным

растиранием образца [36]. В основе его лежит предположение, что промывка водой истертого минерала приводит к переходу в промывные воды только компонентов флюидных включений, поскольку твердая матрица в этом отношении достаточно чиста. Вначале эти методы применялись лишь для качественной характеристики растворов и относительного количества в них тех или иных компонентов. При малой чувствительности аналитических методов и скромных выводах метод мог считаться удовлетворительным. В дальнейшем потребности физико-химического анализа состава растворов привели к усложнению метода. Параллельно стала определяться вода, чувствительность анализа была значительно повышена, и результаты определения стали автоматически пересчитываться на концентрации в водном растворе. Такое расширение метода без специальных исследований его возможностей привело к тому, что результаты, получаемые в разных лабораториях и даже в одной лаборатории, при некотором изменении условий проведения экстракции стали различаться между собой в десятки раз [12]. В литературе появились вообще абсурдные данные, по которым гидротермальный рудоносный раствор содержит воды всего несколько процентов и более 90 вес.% солей [22]. Все эти казусы связаны с тем, что анализируемые вещества извлекаются не только из флюидных включений, но и из твердых микровостков посторонних минералов, обычно присутствующих в рядовых образцах, структурных дефектов и даже кристаллической решетки минерала-хозяина. Суммирование этих ошибок и их автоматический пересчет на воду, определенную из отдельной навески, приводит к искажению результатов на сотни процентов.

Большие опасения вызывают определения концентрации сульфатных ионов во флюидных включениях из минералов рудных жил, содержащих сульфиды. Попадание в пробу ничтожных количеств сульфидов и их окисление при растирании образца приводит к загрязнению раствора вытяжки ионами SO_4^{2-} , которые при пересчете на раствор включений могут дать существенные искажения в анионном составе, приводящие к неправильным геохимическим выводам. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [25].

Совершенно ясно, что при наличии таких огромных ошибок в определении солевого фона растворов этот метод уже совсем не может быть использован для извлечения микроэлементов из растворов включений. Полученные таким образом значения [13, 32] пока не могут считаться достоверными. Отсюда не следует, однако, что водные вытяжки вообще не имеют смысла. Их полезно использовать для сравнения качественных характеристик минералов разных стадий минералообразования или различных месторождений, для чего они и были применены вначале. Для определения концентрации отдельных компонентов в растворах включений более перспективным показал себя декрепитационный метод вскрытия, результаты которого хорошо согласуются с данными криометрии [30]. Взрыв-

ной характер расконсервации включений приводит к практически полному (по крайней мере в кварце) выбросу вещества за пределы зерна, а незначительная величина поверхности твердой матрицы резко сокращает поступление загрязняющих компонентов и сорбцию выделившихся ионов.

Не меньшие трудности встретились и при анализе газовой составляющей включений. Помимо высокочувствительных методов объемного анализа, здесь успешно применяется газовая хроматография и в самое последнее время — масс-спектрометрия. Однако процесс экстракции газов далеко не так прост. В любом случае выделение газов для анализа происходит при иных температурах и давлениях, чем в момент минералообразования, что приводит к нарушению равновесия как между отдельными газовыми компонентами, так и каждого из них с раствором. Кроме того, каждый метод вскрытия вносит свои искажения. При истирании образца в ступках или шаровых мельницах отмечена заметная, причем не пропорциональная сорбция газовых компонентов, в первую очередь H_2O и затем CO_2 , на поверхности истертого минерала [39], что уменьшает их абсолютные количества и самое главное нарушает соотношение между ними. В процессе истирания происходят дополнительные механохимические реакции, приводящие к разложению воды и появлению газообразного водорода. Эти реакции протекают не только за счет взаимодействия H_2O с металлической аппаратурой, но и на активных центрах поверхности минералов, возникающих при их дезинтеграции. В работе В.А. Калужного с соавторами [9] показано, что водород, отсутствующий в результатах масс-спектрального анализа индивидуальных включений при их вскрытии путем прокалывания, обнаруживался в заметных количествах при иных методах вскрытия.

Поэтому огромное количество опубликованных анализов, где одновременно обнаружены H_2 и O_2 или H_2 и CO_2 при отсутствии CH_4 , и сделанные на их основе выводы подлежат самой тщательной проверке.

Термическое вскрытие включений таит в себе иную опасность. Конечно, нагревание включений до температур, близких к температурам образования минерала, способствует установлению равновесий, приближающихся к исходной флюидной системе. Однако при этом парциальное давление газовых компонентов в вакуоли может равняться многим атмосферам. Перевод газов в измерительную систему с нулевым по отношению к анализируемым веществам парциальным давлением не может не сказаться на равновесии между ними. Более того, в условиях падения давления может начаться разложение более сложных веществ, находившихся в растворе или в твердой фазе. Прежде всего это относится к соединениям, содержащим углерод. Тщательными анализами [20] установлены сложные взаимодействия между ними и появление дополнительных количеств углеводородов и других газообразных продуктов за счет разложения более сложных соединений типа

$C_nH_mO_p(N, S)$. Вообще исследования последних лет надежно устанавливают широкое распространение вслед за углекислотой и других соединений углерода в самых различных эндогенных минеральных образованиях, в том числе и во флюидных включениях [28]. Этот весьма интересный и чрезвычайно важный факт указывает на значительную роль соединений углерода в регулировании не только кислотно-основного, но и окислительно-восстановительного потенциала эндогенных гидросфер, поскольку они обладают более высокой емкостью, чем водород или сера. Однако диссоциация этих соединений при термическом вскрытии включений приводит к появлению в анализируемом газе простых соединений типа CH_4 , CO , CO_2 в иных количествах, чем они были в минералообразующем флюиде. В этом случае расчет величины E_h по равновесию $CO_2 + 8H^+ + 8e = CH_4 + 2H_2O$ не будет отражать истинного состояния флюида.

В последнее время в некоторых работах были сделаны попытки определить флюидный режим минералообразующих сред путем дегазации горной породы при температурах $800^\circ C$ [35]. Такой метод экстракции газовых компонентов приводит к сложным химическим взаимодействиям и термическому разложению твердых соединений, при котором в газовой фазе появляются компоненты, не имеющие никакого отношения к условиям минералообразования, что убедительно показано в работе [11].

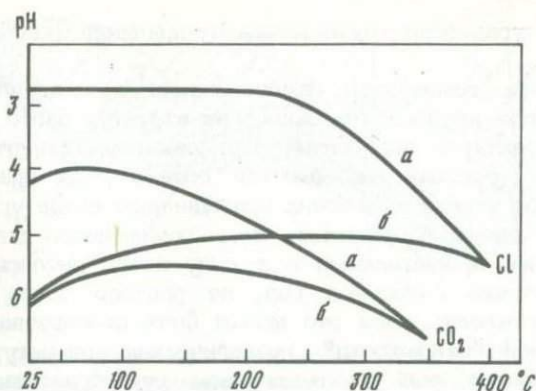
Уже из приведенного краткого обзора видно, что в настоящее время нельзя предложить одного универсального метода вскрытия включений, удовлетворительного во всех отношениях. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому для получения наиболее полной и точной информации целесообразна комбинация различных методов, сопоставление полученных величин и их взаимная увязка.

Значительную помощь в оценке надежности результатов и расширении информации дает сочетание методов прямого определения и термодинамического расчета, в котором могут участвовать не только компоненты минералообразующего флюида, но и равновесных с ним твердых фаз [24]. Так, прямое определение концентрации в растворах включений ионов, входящих в состав минерала-хозяина, возможно только в индивидуальных включениях. Методом водных вытяжек это практически невозможно из-за огромного различия масс растворителя в растворах включений и в промывных водах, используемых при приготовлении вытяжки. Обычно они различаются на пять-шесть порядков. Малейшие колебания значений при определении фона, неизбежные в любом аналитическом методе, возрастут при пересчете пропорционально этому отношению, что не дает возможности ввести поправку на индивидуальную растворимость. К этому добавляется изменение растворимости в последовательных вытяжках за счет изменения состояния поверхности твердой фазы. Значительно более надежные результаты могут быть получены путем прямого определения кон-

центрации макрокомпонентов, создающих гидрохимический фон растворов включений, и дальнейшего термодинамического расчета [24]. В этом случае вычисления проводятся непосредственно для температуры процесса, что особенно важно по отношению к компонентам минерала-хозяина, для которых включения не являются закрытой системой и содержание которых может меняться в соответствии с температурным изменением растворимости самого минерала. Например, для кальцита, кристаллизующегося из углекислых растворов в близонейтральной среде, концентрация ионов кальция не может превышать величину порядка 10^{-5} моль/л, что слишком мало для определения обычными методами водной вытяжки на фоне избытка твердой фазы CaCO_3 . Примеры подобных расчетов, базирующихся на определении опорных величин концентраций макрокомпонентов по анализу флюидных включений в комбинации с термодинамической оценкой условий существования наблюдаемых минеральных ассоциаций, приведены в работе [25]. Этот путь позволил определить не только общие характеристики ураноносных растворов, но и предельные значения концентраций целого ряда микрокомпонентов, в том числе рудных, что весьма важно для понимания процессов рудообразования.

Термодинамический расчет позволяет перейти от комнатных температур, при которых выполняется анализ, к температурам процесса минералообразования, для которого многие характеристики растворов оказываются существенно отличными. Так, пересчет значений pH растворов от 25°C до температур минералообразования указывает на возможность принципиальных изменений этой величины (рис. 1) за счет температурного смещения констант диссоциации растворенных веществ. В индивидуальных включениях топазов из пегматитов Украины прецизионными методами измерения было получено значение $\text{pH} = 2,5 \pm 1$ [8]. На первый взгляд такое значение кажется неправдоподобно низким, однако пересчет его на температуру процесса показал, что минералообразующий раствор в момент консервации имел нейтральную реакцию среды и приобрел столь высокую кислотность только при охлаждении в замкнутом объеме [26]. Для карбонатных растворов такие пересчеты могут выполняться с помощью достаточно простых номограмм [4].

В настоящее время наблюдается быстрое распространение методов термодинамического расчета применительно к геохимическим задачам. С каждым годом появляется все больше необходимых констант, быстро совершенствуются возможности использования новейших электронных вычислительных машин. Однако любая математическая модель требует для своего решения начальных и граничных условий, которые нам дает только сам изучаемый объект. В физико-химическом аспекте — это предельные значения температур, давлений и концентраций. Флюидные включения в этой проблеме занимают исключительно выгодную позицию. Их перспективы в этом отношении огромны особенно потому, что вместе с минералом-хозяином они создают ту родональную систему, в



Р и с. 1. Изменение кислотности одномолярных хлоридных и карбонатных растворов, находящихся в равновесии с калиевым полевым шпатом (б) и после консервации во включениях (а) [26]

которой шло его образование. Дальнейший успех в этом направлении в значительной степени определяется уровнем развития методической основы.

Но было бы неправильно ограничить роль флюидных включений в познании геологических процессов лишь получением количественных параметров эндогенного минералообразования. Возможности здесь несравненно шире, на что неоднократно указывал Н.П. Ермаков [6] и совсем недавно вновь было обращено внимание Э. Реддера [41]. Остановимся лишь на некоторых примерах.

Уже простое сопоставление фазового состава включений, коэффициентов их заполнения, температур гомогенизации в жильных и рудных минералах нередко позволяет уточнить схему последовательности минералообразования. Особенно важно это для таких проходящих минералов, как кварц, флюорит и кальцит, которые могут неоднократно кристаллизоваться в разных стадиях минерализации. В этом плане флюидные включения могут быть одним из важных типоморфных признаков минералов. Их необходимо использовать при самых различных минералогических исследованиях.

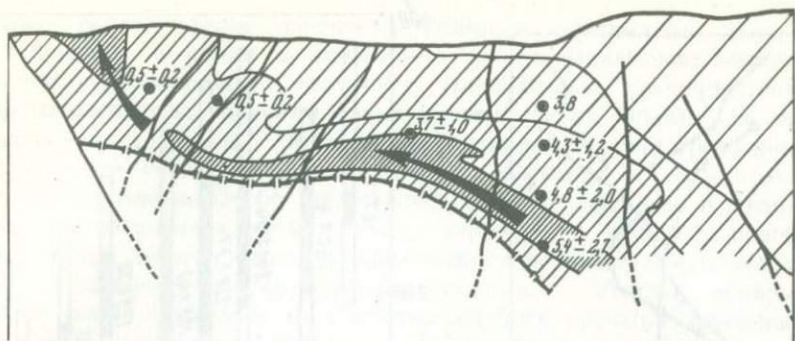
Нередко при последовательных замерах температур гомогенизации в минералах разных стадий минералообразования устанавливается не только ступенчатый характер изменения температур формирования гидротермальных жил, но и ретроградное повышение температур гомогенизации в начале новых стадий. Это обычно объясняется повышением температуры после тектонических нарушений и поступлением новых порций растворов. Не исключая возможности подобных явлений, следует указать, что такая интерпретация не является однозначной. Аналогичный эффект вызовет понижение давления, вполне естественное при новом импульсе трещинообразования. Напомним, что $T_{обр} = T_{гом} + P_{обр} \cdot \text{tg} \alpha$, и второй

член этого уравнения может иметь не меньшее значение, чем первый.

Повышение температур гомогенизации в минералах одной генерации около крупных тектонических структур часто также бывает вызвано характером эндогенной гидродинамики, при которой наиболее нарушенные участки оказываются своего рода дренажными зонами. В этом случае оба члена приведенного выше уравнения будут работать в одном направлении. Зоны пониженного давления оказываются более проницаемыми и в силу этого интенсивнее прогреваются потоком глубинных вод, но раствор здесь будет иметь меньшую плотность. Все это может быть использовано для оценки относительной "открытости" геологических структур, играющей, видимо, важную роль в эндогенном рудообразовании. Методика таких исследований пока еще не разработана в должной степени, однако ясно, что она должна включать комплекс наблюдений как температур, гомогенизации и декрепитации, так и соотношений фаз, плотностей растворов включений, концентрации в них газовых компонентов и т.д. в сочетании с традиционными методами структурных и минералогических исследований на базе геологического картирования.

В качестве примера можно привести исследование направления движения растворов на одном из месторождений [25], где с приближением к дренирующей зоне, связанной с наиболее крупным тектоническим разломом, наблюдалось закономерное изменение температур гомогенизации, падение содержания углекислоты; изменение структурных и геохимических условий (рис. 2). Эти же исследования показали, что максимум рудоотложения совпал с уровнем пересечения двух независимых факторов рудообразования: развитием пород, благоприятных для рудоотложения, и составом рудоносных растворов (рис. 3). На верхних горизонтах, где доля пород, благоприятных для рудоотложения, продолжала возрастать, растворы оказались уже "отработанными", что привело к сокращению продуктивности этих горизонтов. Около подводящих структур должна наблюдаться обратная температурная зональность — повышение температуры с удалением от тектонического нарушения [3].

Не менее интересные результаты могут быть получены при систематическом картировании каких-либо свойств включений на достаточно крупных территориях. Так, например, в [31] было показано, что средние значения температур гомогенизации в кварцах, флюоритах и кальцитах безрудных жил и прожилков на территориях развития олово-вольфрамового, полиметаллического и флюоритового оруденения Восточного Забайкалья заметно различаются между собой (рис. 4). Это показывает, что максимум тектонической активности на разных территориях приходится на различные периоды их термической истории. Поскольку температурные интервалы, наиболее благоприятные для отложения различных рудных и жильных минералов, не одинаковы [27], то и вероятность встречи

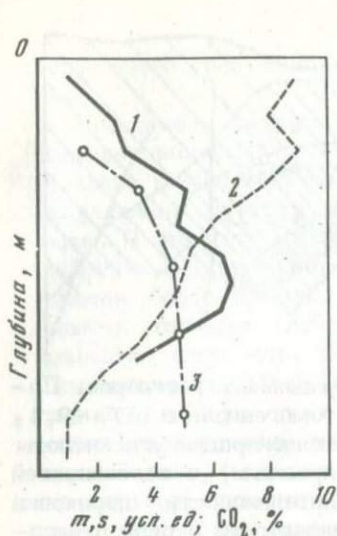


Р и с. 2. Направление движения гидротермальных растворов. Получено в результате изучения температур гомогенизации ($\Delta T = -2,2 \pm \pm 0,5^\circ\text{C}/100 \text{ м}$, $\Delta P = 36 \pm 8 \text{ атм}/100 \text{ м}$), концентрации углекислоты во включениях (цифры на вертикальной проекции) и особенностей геологического строения. Увеличение интенсивности штриховки соответствует повышению удельной трещиноватости в период рудообразования [25]

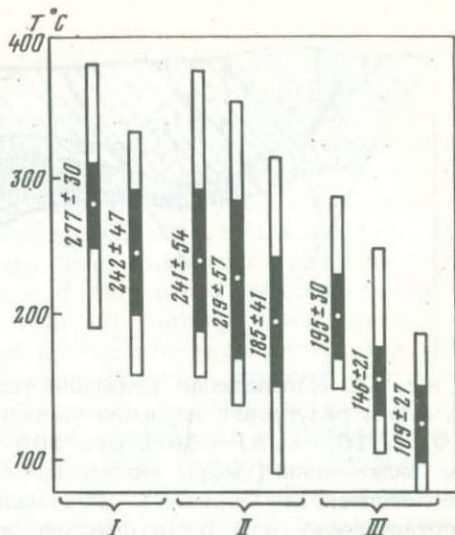
соответствующих минеральных ассоциаций зависит от термической и тектонической истории отдельных регионов. Все это может быть использовано в качестве дополнительного критерия при оценке перспективности площадей на тот или иной вид полезного ископаемого.

В этих исследованиях информативными оказываются не только первичные, но и вторичные включения, возникающие при дроблении более ранних минералов. В ряде случаев хорошо зарекомендовал себя так называемый декрептофонический метод поисков скрытого оруденения, подробно рассмотренный Н.П. Ермаковым [6] и основанный на картировании количества включений вокруг рудных тел с помощью методов декрепитации. Этим методом часто удается фиксировать увеличение количества включений по сравнению с их фоновым распределением на расстоянии десятков и даже несколько сотен метров от рудных тел.

Дальнейшим развитием этого метода является анализ газонасыщенности, опробованный на кварцах гранитоидов Восточного Забайкалья [29]. Он основан на количественном определении суммы газов при декрепитации вторичных по отношению к кварцу гранитов флюидных включений, образовавшихся в результате тектонической активизации и гидротермальной деятельности. Метод оказался более чувствительным, поскольку он интегрирует все газы, выделяющиеся не только из наиболее крупных включений, дающих достаточный звуковой эффект при взрыве, но и из многочисленных мелких включений. Разработанный в ГЕОХИ АН СССР простейший прибор позволяет проводить экспрессные определения непосредственно в полевых условиях. Наряду с общим количеством газовых компонен-



Р и с. 3. Изменение с глубиной продуктивности оруденения (1, *m*), площадей пород, благоприятных для рудоотложения (2; *S*, усл. ед) и средних содержаний CO₂ в газожидких включениях (3, %) [25]



Р и с. 4. Интервалы температур гомогенизации включений, средние значения и среднеарифметические отклонения

a - кварц, *б* - флюорит, *в* - кальцит, I - оловянно-вольфрамовые, II - полиметаллические, III - флюоритовые месторождения [31]

тов возможно определение доли воды, углекислоты и других газов, а оставшаяся после декрепитации навеска может быть использована для определения солевого состава растворов методом водной вытяжки.

Уже первые результаты этих исследований показали, что ореол "пропаривания" гидротермальных растворов надежно обнаруживается на всей площади месторождения, отличаясь от заведомо пустых территорий, и увеличивается вблизи рудных тел. Он выходит далеко за пределы ореолов петрографических изменений и микроэлементов, фиксируя участки пропаривания не только в местах нарушения равновесия, но и области, где раствор был равновесен с вмещающей средой. Интенсивность ореолов газонасыщенности может быть использована для картирования площадей и структуры палеогидротермальных потоков, при определении относительной перспективности геологических структур на развитие гидротермального минералообразования.

Перечисленные примеры далеко не исчерпывают всего многообразия информации, которую уже дают и могут дать в будущем флюидные включения в минералах для познания и расшифровки

деталей геологических процессов. Большие перспективы открываются здесь в связи с появлением новых физических методов изучения микрообъектов: изотопных исследований, рентгеновского микронзондирования, лазерной спектроскопии и т.д. Однако все это не может дать надежных результатов без использования традиционных методов геолого-минералогического изучения и геологического картирования. Особо внимательно следует подходить к интерпретации полученных результатов, надежность которых всегда определяется надежностью и отработанностью применяемых методов, их разносторонностью и комплексностью. Усилия, которые должны быть затрачены на развитие методов изучения флюидных включений, окупятся сторицей. Пророческие слова академика В.И. Вернадского: "тот, кто возьмется за эту работу сейчас, имеет перед собой область огромных и важных достижений" [2, с. 206], — быстро реализуются в наше время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии. — Геол. и геофиз., 1977, № 8.
2. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. II. История природных вод. — Избр. соч., IV, кн. II. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
3. Гросс У.Х. Направление движения минералообразующих растворов на месторождении Блайклиппен, Гренландия. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, вып. 1.
4. Дорофеева В.А., Наумов Г.Б. Расчет кислотности гидротермальных растворов. — Геохимия, 1974, № 7.
5. Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1950.
6. Ермаков Н.П. Проблемы развития физико-геохимических методов поисков скрытых и закрытых пневматолито-гидротермальных месторождений. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 1.
7. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972.
8. Калюжный В.А. Многофазовые включения в минералах. — Тр. Львов. ун-та, 1954.
9. Калюжный В.А., Сворень И.М., Платонова Э.Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). — ДАН СССР, 1974, 219, № 4.
10. Ковалевич В.М. Метод измерения давления во включениях с помощью специальной термобарокамеры. — В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов н/Д, 1973.
11. Конев А.А., Бекман И.К. О природе газов, выделяющихся при прокаливании горных пород (на примере нефелиновых сиенитов Прибайкалья). — Геохимия, 1978, № 3.
12. Кормушин В.А. Результаты исследований межлабораторной пробы "Кварц-74" в различных лабораториях СССР. — Тр. ИГНАН КазССР, 1976.

13. Костина Р.И., Сущевская Т.М. Исследование включений в кварце кислых вулканитов в связи с их потенциальной рудоносностью. - *Геохимия*, 1975, № 3.
14. Косухин О.Н. Включения низкотемпературных расплавов в кварцах камерных пегматитов. - *Геол. и геофиз.*, 1977, № 10.
15. Лазаренко Е.К., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Шелухин В.И. Типоморфные особенности кристаллов кварца с включениями метановых растворов (Донецкий бассейн). - *ДАН МССР*, 1976, 231, № 6.
16. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973.
17. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975.
18. Маслова И.Н. Ультрамикрoхимическое исследование состава жидкой и газовой фаз двухфазовых включений кварцев Волыни. - *Геохимия*, 1961, № 2.
19. Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. I, II.
20. Миронова О.Ф., Наумов Г.Б. Источники метана и других углеводородов при анализе азово-жидких включений. - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978.
21. Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. Исследование газово-жидких включений с сероводородом в кварцах из Восточного Забайкалья. - *Геохимия*, 1973, № 12.
22. Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977.
23. Наумов В.Б. Результаты проведенных в лабораториях СССР термометрических измерений включений в эталонных образцах кварца. - *Геохимия*, 1976, № 7.
24. Наумов Г.Б. Использование результатов анализа газово-жидких включений и термодинамических расчетов для характеристики рудоносных растворов. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1976.
25. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. М.: Атомиздат, 1978.
26. Наумов Г.Б., Дорофеева В.А. Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. - *Геохимия*, 1975, № 2.
27. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования. - *Геол. рудн. месторожд.*, 1977, № 1.
28. Наумов Г.Б., Миронова О.Ф., Наумов В.Б. Соединения углерода во включениях гидротермальных кварцев. - *Геохимия*, 1976; № 8.
29. Наумов Г.Б., Моторина З.М., Никитин А.А. Использование флюидных включений для реконструкции истории развития рудных территорий. - В кн.: Тезисы VI Всесоюзного совещания по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, т. 1.
30. Савельева Н.И., Наумов Г.Б. Анализ методов изучения солевого состава флюидных включений в минералах. - *Геохимия*, 1979, № 5.
31. Наумов Г.Б., Салазкин А.Н., Моторина З.М. Состав и свойства рудоносных флюидов гидротермальных месторождений Восточного Забайкалья. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979.

32. Су щевская Т.М., Синякова С.И., Маркова И.В. Экспериментальные данные о концентрации некоторых рудных элементов в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1970, № 6.
33. Томиленко А.А., Долгов Ю.А. Условия образования "Гранулированного" кварца хребта Борус (Западные Саяны). - ДАН СССР, 1978, 242, № 5.
34. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Зависимость температур декрепитации от состава газовой-жидких включений и от прочности минералов. - ДАН СССР, 1970, 195, № 1.
35. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977.
36. Хитаров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
37. Шугурова Н.А. Химические образования методики газового анализа индивидуальных включений в минералах. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
38. Murck B.W., Burruss R.C., Hollister L.S. Phase equilibria in fluid inclusions in ultramafic xenoliths. - Amer. mineral., 1978, 63, N 1-2.
39. Piperov N.B., Penchev N.P. A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. - Geochim. Cosmochim. acta, 1973, 37, N 9.
40. Roedder E. Composition of fluid inclusions. Data of Geochemistry, sixth edition, chapter JJ. Washington. 1972.
41. Roedder E. Fluid inclusions as tools in mineral exploration. Econ. Geol. 1977, 72, N 3.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
✓ Н.П. Ермаков. Методика динамической фазометрии включений минералообразующих сред	5
✓ Ю.Н. Пашков. Термометрия по включениям минералообразующих сред	12
А.Д. Хотеев. К вопросам стандартизации условий декрепитационного анализа	31
Л.Н. Хетчиков. Температуры гомогенизации включений в минералах, синтезированных из расплавов	40
С.В. Соколов. Комплексная оценка температур формирования магматических пород (на примере ультрамафитов щелочно-ультраосновной формации)	50
В.Б. Наумов. Методика определения концентрации летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах	60
✓ Ф.П. Мельников. Криометрические исследования газовой-жидких включений в минералах	70
✓ Д.Н. Хитаров, Т.М. Сущевская. Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса	80
✓ Н.И. Савельева, Г.Б. Наумов. Особенности вскрытия флюидных включений для определения их состава методом водной вытяжки ..	109
✓ И.Б. Игнатьева, О.Ф. Миронова, Ю.Н. Пашков. Методы изучения газовой фазы включений минералообразующих сред	118
✓ Е.И. Доломанова, С.Е. Борисовский, Р.В. Боярская, А.И. Цепин. Физические методы исследования включений минералообразующей среды в минералах	135
Л.П. Носик. Использование масс-спектрометрического метода для изучения включений минералообразующих сред	155
✓ Г.Б. Наумов, В.Б. Наумов. Включения в минералах как источник информации в изучении геологических процессов	178

УДК 550.4

Методика динамической фазометрии включений минералообразующих сред. Ермаков Н.П. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Изложена методика динамической фазометрии по включениям в минералах и рассмотрены аспекты ее практического использования. Приведены экспериментально построенные кривые, отражающие изменения фазовых состояний в газовой-жидких включениях при их нагревании для трех видов гомогенизации. Намечены пути использования динамической фазометрии расплавленных включений для познания петрологии магматического рудогенеза.

Ил. 1, библи. 7 назв.

УДК 550.84

Термометрия по включениям минералообразующих сред. Пашков Ю.Н. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Обсуждаются методы гомогенизации и декрепитации, их теоретическое обоснование и применяемая аппаратура. Проводится анализ причин, влияющих на точность замера температур гомогенизации, и даются варианты оптимальных аппаратурных решений для термокамер до 700-1500°C. Сравняются точность, чувствительность к полезному сигналу и информативность результатов установок с механико-акустическими барометрическими датчиками.

Ил. 4, библи. 38 назв.

УДК 550.84

К вопросу стандартизации условий декрепитационного анализа. Хотеев А.Д. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Рассмотрено влияние различных условий декрепитационного анализа на положение характеристических точек результирующих кривых. Показано, что наиболее сильное влияние оказывают скорость нагрева и чувствительность установки. Проведен анализ влияния конструктивных особенностей отдельных функциональных узлов декрепитационных установок на их общую чувствительность.

Ил. 3, библи. 11 назв.

УДК 550.89 - 550.4

Температуры гомогенизации включений в минералах, синтезированных из расплавов. Хетчиков Л.Н. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Рассмотрены результаты изучения включений в минералах, синтезированных из расплавов. Показано, что температуры гомогенизации расплавленных включений всегда отвечают температурам кристаллизации в случаях синтеза из расплавов сравнительно простого состава или в раствор-расплавах в гомогенной среде. При синтезе кристаллов из расплавов сложного состава, кроме указанных, могут образовываться включения, температуры гомогенизации которых значительно отличаются от температур кристаллизации. Для оценки температур

образования минералов по расплавленным включениям, имеющим различные температуры гомогенизации, следует изучить состав твердой фазы, заключенной в них.

Табл. 3, библиография 15 названий.

УДК 550.4

Комплексная оценка температур формирования магматических пород (на примере ультрамафитов щелочно-ультраосновной формации). Соколов С.В. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Приведены результаты оценки температур минералообразования, выполненные методом гомогенизации и расчетным методом, основанным на сопоставлении химического состава пород и слагающих их оливинов и клинопироксенов. Температуры, установленные с использованием оливинного, оливин-пироксенового и пироксенового геотермометра, соответствуют температурам гомогенизации включений в тех же минералах. Никелевая диаграмма для определения температур совместной кристаллизации оливина и пироксена для условий глубинного петрогенеза непригодна.

Ил. 3, табл. 1, библиография 20 названий.

УДК 550.84

Методика определения концентрации летучих компонентов в магматических расплавах по включениям в минералах. Наумов В.Б. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Изложена методика определения концентрации летучих компонентов в магматических расплавах путем исследования раскристаллизованных включений с обособленной флюидной фазой. Оценены ошибки, не превышающие 30–35%. Приведены результаты определений: концентрация воды в разных образцах изменяется от 0,5 до 6,9 вес.%, концентрация углекислоты — от 1,9 до 2,3 вес.%

Табл. 1, библиография 15 названий.

УДК 550.84

Криометрические исследования газовой-жидких включений в минералах. Мельников Ф.П. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Рассматривается принципиальная схема устройства криокамеры для охлаждения жидким азотом, приводятся данные по определению концентрации минералообразующих растворов во включениях методом криометрии, обсуждаются некоторые вопросы физической химии растворов, применительно к криометрии включений в минералах.

Ил. 4, библиография 19 названий.

УДК 550.84

Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса. Хитаров Д.Н., Суцеская Т.М. — В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Обсуждены особенности вскрытия флюидных включений для определения их состава методом водной вытяжки. Проанализированы ре-

зультаты определения состава включений в образцах природного кварца. Показано, что при тонком измельчении образца возникают дополнительные явления, существенно искажающие получаемые результаты. Эти ошибки сводятся к минимуму при использовании декрепитационного метода вскрытия включений.

Ил. 1, табл. 8, библиограф. 27 назв.

УДК 550.84

Особенности вскрытия флюидных включений для определения их состава методом водной вытяжки. Савельева Н.И., Наумов Г.Б. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералов-образующих сред. М.: Наука, 1980.

Изложены результаты анализов жидкой фазы содержимого включений, экстрагированной механическим и термическим способами. Сравнение этих результатов с данными криометрического изучения включений показывает, что термическая экстракция предпочтительнее.

Ил. 1, табл. 2, библиограф. 14 назв.

УДК 550.844

Методы изучения газовой фазы включений минералообразующих сред. Игнатьева И.Б., Миронова О.Ф., Пашков Ю.Н. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Проведено сопоставление последовательных методических приемов (подготовка проб, экстракция газовой фазы и ее анализ), применяющихся при исследовании газовой составляющей содержимого включений. Показано, что метод экстракции должен выбираться в зависимости от поставленных задач. Оптимальный метод анализа - хроматографический с масс-спектральным окончанием. Даны практические рекомендации по аппаратурным решениям.

Ил. 5, табл. 1, библиограф. 35 назв.

УДК 550.84

Физические методы исследования включений минералообразующей среды в минералах. Доломанова Е.И., Борисовский С.Е., Боярская Р.В., Цепин А.И. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Разработаны методические приемы исследования газовой-жидких включений в минералах с использованием электронной микроскопии, рентгеноспектроскопического микроанализа, эмиссионного микро-спектрального и масс-спектрометрического методов. Получены результаты о морфологических особенностях газовой-жидких включений, о химическом составе минералов-образующих и жидкой фазы.

Ил. 12, табл. 1, библиограф. 6 назв.

УДК 550.84

Использование масс-спектрометрического метода для изучения включений минералообразующих сред. Носик Л.П. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Последовательно рассмотрены приемы экстракции газов, ввода их в источник ионов и регистрации положительных ионов при масс-

спектральных исследованиях газовой составляющей содержимого включения. Приведены аппаратурные и методические решения, повышающие точность измерения. Обсуждены возможности использования результатов изотопного анализа газов во включениях для решения геолого-геохимических задач.

Ил. 8, табл. 11, библи. 19 назв.

УДК 550.84

Включения в минералах, как источник информации в изучении геологических процессов. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. - В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. М.: Наука, 1980.

Обсуждаются возможности использования данных по исследованию включений минералообразующих сред для решения геолого-геохимических задач. Оцениваются возможные погрешности при определении различных физико-химических параметров минералообразования по результатам изучения включений.

Ил. 4, табл. 4, библи. 41 назв.

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

*Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор издательства *О.А. Харнас*
Художественный редактор *Н.Н. Власик*
Технический редактор *Н.М. Петракова*

ИБ № 17211

Подписано к печати 11.09.80. Т - 15833. Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 12,5 + 0,5 вкл. Уч.-изд.л. 14,4. Тираж 850 экз. Тип. зак. 1561
Цена 1 р. 80 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 80 к.

3447